

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
POUR OBTENIR LE
GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR
JEAN-PAUL MESSINES
Licencié ès Sciences
Ingénieur E.N.S.C.M.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE INFLUENCE DE LA PRESSION ET DES IONS EN SOLUTION

1966

Soutenue le

devant la commission d'examen.

Jury

MM. J. SALVINIEN

Président

P. VIELES

J. ROUZAUD

Assesseurs

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
POUR OBTENIR LE
GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR
JEAN-PAUL MESSINES
Licencié ès Sciences
Ingénieur E.N.S.C.M.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE INFLUENCE DE LA PRESSION ET DES IONS EN SOLUTION

Soutenue le

devant la commission d'examen.

Jury

MM. J. SALVINIEN

Président

P. VIELES

J. ROUZAUD

Assesseurs

UNIVERSITE DE MONTPELLIER
FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE
INFLUENCE DE LA PRESSION ET DES IONS EN SOLUTION

thèse

présentée à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER
pour obtenir le grade : DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean Paul MESSINES

Licencié ès Sciences

Ingénieur E.N.S.C.M.

soutenue le

devant la commission d'examen

JURY	:	M. J. SALVINIEN		Président
		M. P. VIELES	(	
			)	Assesseurs
		M. J. ROUZAUD	(	

LISTE des PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY - J. FALGUEIRETTES

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

<u>PROFESSEURS HONORAIRES</u> :	R. JACQUES	E. TURRIERE	J. GRANIER
	M. CASTERAS	J. SOULA	
	E. CARRIERE	G. DENIZOT	

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. L. EMBERGER	Botanique
M. Ch. BOUHET	Physique
M. P. MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mlle O. TUZET	Zoologie
Mlle G. CAUQUIL	Chimie
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Mlle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Biologie Végétale
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique
M. R. LEGENDRE.....	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. A. POTIER	Chimie Minérale
M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. H. CRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
M. A. MARTINEAU	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme M.L. de POUCQUES	Botanique (C.S.U.P.)
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
Mme M. LAFON	Mathématiques
M. M. MATTAUER	Géologie
M. G. TOURNE	Chimie
M. L. EUZET	Zoologie (C.S.U.P.)
M. J. REMY	Géologie
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. P. DEMANGEON	Géologie
M. A. BONNET	Botanique
M. A. SAVELLI	Physique
M. G. DELOUPY	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique
M. J.P. LAFON	Mathématiques
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
M. E. GROUBERT	Physique
Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique

MAITRES DE CONFERENCES :

M. A. STEINER	Psychophysiologie
M. G. LAMATY	Chimie
M. R. GAUFRES	Chimie
M. F. PROUST	Géologie
M. A. BASSOMPIERRE	Physique
M. R. MARTY	Physiologie Animale
M. M. MAURIN	Chimie
M. J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U.P.)
M. J. PARIS	Biologie Animale (C.S.U.P.)
Mlle A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
M. N. ROBY	Mathématiques C.S.U.P.
Mlle N. PIREYRE	Physiologie Végétale
M. P. MOLINO	Mathématiques
M. L. CECCHI	Physique
M. F. DURAND	Chimie (C.S.U.P.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC M.	Mathématiques
M. A. STURER	Mathématiques
M. G. BOUGNOT	Physique

SECRETAIRE PRINCIPAL :

M. E. SIAU

A V A N T - P R O P O S

Le travail exposé ci-après a été effectué sous la haute direction de Monsieur le Professeur SALVINIEN qui l'a constamment suivi et orienté ; de plus, Monsieur le Professeur SALVINIEN me fait le grand honneur de bien vouloir présider ce Jury de thèse ; c'est pour moi un très agréable devoir que de lui exprimer ici toute ma gratitude.

Messieurs les Professeurs VIELES et ROUZAUD ont bien voulu s'intéresser à mon travail et accepter de siéger à ce Jury, je les en remercie vivement.

Monsieur VIALLET, Maître-Assistant et Monsieur GARCIA, Chef de Service au Centre de Recherches de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, n'ont ménagé ni leur temps, ni leurs efforts pour que, tant dans le domaine théorique que dans le domaine pratique, ce travail de recherche puisse être mené à bien. C'est, pour une bonne part, grâce à eux si la coopération entre l'Université et la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, parfois délicate, s'est révélée finalement si fructueuse. Ils savent que je les en remercie sincèrement.

La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, en m'accordant les moyens matériels nécessaires, a permis que cette étude soit possible. Je lui exprime ici ma reconnaissance, plus particulièrement à Monsieur RUTMAN, Directeur du Centre de Recherches, et à Monsieur VACHER, Chef du Groupe qui a compris ce travail dans son programme d'activités.

....

Enfin, j'ai pu avoir, au cours de ces trois années passées au Centre de Recherches de PAU de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, de nombreux et enrichissants contacts avec techniciens, ingénieurs et thésards ; l'intérêt porté par tous à la recherche et le climat de sympathie dans lequel elle est effectuée a été pour moi le meilleur des encouragements ; je les en remercie tous très sincèrement.

S O M M A I R E

I N T R O D U C T I O N -

CHAPITRE PREMIER : LE MATERIAU ETUDIE 5

A - /STRUCTURE DES MINERAUX ARGILEUX/

- 1 - Minéraux à une couche
- 2 - Minéraux à double couche
- 3 - Montmorillonites

B - /L'EAU ET LES MINERAUX ARGILEUX/

- 1 - Méthodes employées pour l'étude de la structure de l'eau contenue dans les minéraux argileux
- 2 - Résultats

C - /QUELQUES DONNEES RELATIVES A LA MONTMORILLONITE/

- 1 - Etablissement de la formule d'après l'analyse chimique
- 2 - Caractéristiques physiques déduites de cette formule

CHAPITRE SECOND : LE PHENOMENE DE GONFLEMENT 19

A - /QUELQUES DEFINITIONS UTILISEES EN MECANIQUE DES SOLS/

B - /EVOLUTION D'UN SOL FIN SOUMIS A UNE CHARGE/

- 1 - Compactage
- 2 - Consolidation
- 3 - Gonflement

C - ASPECT PHYSICO-CHIMIQUE DU GONFLEMENT

- 1 - Théorie de la double-couche
- 2 - Pression osmotique de gonflement

CHAPITRE TROISIEME : APPAREILLAGE ET EXPERIMENTATION 36

A - LE MATERIAU ETUDIE

- 1 - Préparation et purification
- 2 - Confection des échantillons compactés

B - LES MESURES

- 1 - Gonflement sous contrainte
- 2 - Gonflement sous pression homogène

CHAPITRE QUATRIEME : RESULTATS OBTENUS 53

A - PRESENTATION DES RESULTATS

- 1 - Choix des montmorillonites utilisées
- 2 - Choix des solutions d'électrolytes
d'hydratation
- 3 - Choix des variables

B - DISCUSSION

- 1 - Gonflement sous contrainte
 - influence de la pression sur le gonflement
 - influence de la concentration en électrolyte
de la solution d'hydratation
- 2 - Gonflement sous pression homogène
 - influence de la concentration en électrolyte
de la solution d'hydratation et de l'échange
d'ions
 - influence de la pression

CONCLUSIONS -

BIBLIOGRAPHIE -

INTRODUCTION

Le comportement des masses argileuses naturelles au contact de l'eau ou de solutions d'électrolytes se traduit le plus souvent par un gonflement. Ce phénomène peut avoir d'importantes conséquences pratiques dans tous les domaines où intervient la présence de telles masses argileuses : fondations d'immeubles, de routes, construction de barrages hydrauliques. Il prend aussi une importance particulière dans les techniques employées pour la recherche et la production de pétrole.

Or les innombrables travaux entrepris jusqu'à ce jour sur les minéraux argileux et leurs relations avec l'eau ou les solutions d'électrolytes portent pour la plupart sur l'étude des suspensions et des propriétés colloïdales de ces produits. Beaucoup plus rares et plus fragmentaires sont les résultats qui concernent le comportement des argiles compactées, ce qui est pourtant un cas très fréquent dans la nature.

C'est pourquoi cette étude, suggérée par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine et venant à la suite de la thèse de A. GARCIA sur l'échange ionique et ses incidences rhéologiques dans les boues de forage, a porté sur l'hydratation d'argiles compactes par des solutions d'électrolytes, dans un domaine de pressions assez étendu.

C'est la montmorillonite qui a été choisie comme matériau de base, en raison de l'amplitude des phénomènes de gonflement qui accompagnent son hydratation. En fait c'est la plus représentative des argiles gonflantes. Comme par ailleurs la grosse majorité des études physico-chimiques sur les argiles a été effectuée sur la montmorillonite, ce minéral présente l'avantage d'être aussi bien défini que possible quant à ses caractéristiques structurales et sa composition, et les méthodes employées pour le purifier sont pratiquement normalisées. En outre la montmorillonite est à la base de nombreux procédés et fabrications industrielles, le plus souvent sous l'appellation de bentonite.

Nous avons choisi d'étudier le gonflement de la montmorillonite sous pression, pour essayer d'être aussi près que possible des phénomènes naturels. En effet une couche argileuse à une certaine profondeur est soumise à une pression due au poids des terrains qui la recouvrent. A ce sujet nous avons eu à distinguer deux cas différents :

1. - Ou bien l'argile est libre d'absorber ou de rejeter de l'eau, selon qu'elle est comprimée ou décomprimée, un peu à la manière d'une éponge que l'on presse. C'est par exemple ce qui se passe lors du forage d'un puits au travers d'une masse argileuse. Au niveau des parois du puits la pression, que subit l'argile du fait des terrains qui la recouvrent, est fortement diminuée et l'argile ne se trouve plus en équilibre. Si elle est alors placée en contact avec de l'eau (le filtrat de la boue de forage par exemple) elle tend à en absorber et à gonfler.

C'est ce que l'on a appelé le gonflement "sous contrainte". Des travaux précédents ont montré qu'il s'établit alors un équilibre entre la contrainte subie par l'argile et sa teneur en eau, et que celle-ci est donc une fonction de celle-là, selon une loi que l'on a cherché à préciser. Nous avons essayé de déterminer l'influence de la composition de la phase aqueuse (nature et concentration des électrolytes en solution, pH, etc...) parce que cette influence est primordiale dans le comportement des suspensions.

2. - Le deuxième cas est celui où l'argile baigne déjà dans une solution, par laquelle la pression lui est transmise. C'est par exemple le cas des particules argileuses contenues dans les pores d'un grès ou entre les grains d'un sable, au niveau d'une nappe d'eau naturelle. Les changements de composition de la phase aqueuse, ainsi que les changements de pression, peuvent provoquer d'importantes variations de volume et de structure des particules argileuses, ce qui peut avoir pour effet de modifier complètement la perméabilité initiale de la roche. Les conséquences pratiques de ce phénomène peuvent être désastreuses, en effet la perméabilité est un des facteurs essentiels dans l'exploitation d'un gisement de pétrole.

Comme dans ce cas le gonflement de l'argile se passe à l'intérieur de la solution, qui transmet une pression égale en tous points des feuillets argileux, et non plus une contrainte extérieure à la masse argileuse comme

dans le premier cas, nous avons appelé ce phénomène "gonflement sous pression homogène".

Pour chacune de ces deux possibilités il fallait un appareillage différent. Le principe de l'oedomètre correspond au gonflement sous contrainte. Nous avons réalisé un oedomètre amélioré où la contrainte est appliquée triaxialement par une pression hydrostatique, et grâce auquel on peut effectuer des mesures de volume de gonflement à pression constante, ou de pression de gonflement à volume constant.

Pour le gonflement sous pression homogène nous avons dû réaliser un appareillage original.

Dans les deux cas, pour pouvoir relier et comparer les deux phénomènes lors de l'interprétation des résultats, nous avons utilisé la même montmorillonite, préparée de la même façon et mise sous les mêmes formes ioniques.

Dans les deux cas également, nous avons étudié l'influence de :

- la nature de l'ion échangeable fixé sur la montmorillonite
- la nature de l'électrolyte en solution (en choisissant parmi les plus fréquemment rencontrés dans les argiles)
- la concentration de ces électrolytes

sur l'équilibre entre la pression et la teneur en eau de l'argile ou entre la pression et le volume de gonflement.

Nous avons alors essayé d'interpréter les résultats obtenus, et notamment de les relier aux résultats déjà connus relatifs au comportement de la montmorillonite en suspension. Ceci nous a permis de confirmer l'intérêt de cette étude : en effet les propriétés des suspensions comme la viscosité par exemple ne permettent pas de prévoir le gonflement des argiles compactes. Le sens des variations de ces phénomènes en fonction de la nature de l'argile et des électrolytes en phase aqueuse est même quelquefois totalement opposé, ce qui est apparemment contradictoire. Nous avons essayé de montrer que cette contradiction n'était qu'apparente, et de dégager quelques lois du phénomène de gonflement par hydratation des argiles compactées.

"CHAPITRE PREMIER" - LE MATERIAU ETUDIE

CHAPITRE PREMIER

ETUDE STRUCTURALE DES ARGILES

La matière première ayant servi à nos expérimentations est un minéral argileux, une montmorillonite. Dans ce premier chapitre, nous proposons quelques rappels sur la composition et la structure des minéraux argileux, ainsi que la définition des principaux groupes dans lesquels on les classe. Ceci nous permettra de bien situer les montmorillonites parmi les autres minéraux argileux et de voir ce qui en fait l'originalité et l'intérêt.

Ensuite, nous examinerons, d'un point de vue purement statique, les interactions entre l'eau et les minéraux argileux, et plus particulièrement dans le cas des montmorillonites. L'eau peut être liée de plusieurs façons aux minéraux argileux, et il y a plusieurs hypothèses sur la nature de ces liaisons et sur la structure cristallographique de l'eau liée à la surface d'un minéral argileux.

Enfin, nous rassemblerons quelques données relatives aux montmorillonites, notamment toutes les données numériques susceptibles de nous servir, par la suite, pour l'établissement de certains calculs.

A - STRUCTURE DES MINÉRAUX ARGILEUX -

Les idées modernes au sujet de la structure des minéraux argileux datent d'environ 1925, époque à laquelle on a commencé à appliquer la technique de diffraction des rayons X à l'étude de ces minéraux.

Les premiers, BRAGG et PAULING, en interprétant ces résultats, ont avancé les idées actuelles sur la structure cristalline des minéraux argileux.

On connaissait déjà leur composition chimique : ils contiennent principalement du Silicium, de l'Oxygène, de l'Hydrogène et un ou différents atomes métalliques, l'Aluminium étant le plus fréquent. On les groupe donc du point de vue chimique sous l'appellation globale de silicates d'alumine hydratés.

Au point de vue structural, les minéraux argileux sont formés de particules cristallines, qui peuvent être de très petite taille, souvent inférieure à 1μ . L'édifice cristallin de tous les minéraux argileux est bâti à partir du tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$, comportant un atome de Silicium central coordonné à 4 atomes d'oxygène. Selon le mode de combinaison de ces tétraèdres entre eux et avec les atomes métalliques, on obtient les structures de tous les minéraux argileux. L'arrangement en couches planes caractérise les minéraux phylliteux, et l'arrangement en chaînes les minéraux à structure fibreuse. Ces deux grandes subdivisions groupent à peu près tous les minéraux argileux. Nous nous intéresserons seulement aux minéraux phylliteux, parmi lesquels on compte les montmorillonites. Ce sont les plus nombreux des minéraux argileux. Ils sont caractérisés par un arrangement des tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ en couches planes. Cette structure est obtenue lorsque 3 atomes d'oxygène de chaque tétraèdre sont situés dans un même plan. Chacun de ces atomes d'oxygène est commun à deux tétraèdres ; six de ces tétraèdres forment un anneau hexagonal, et ces anneaux s'étendent dans les deux directions du plan (Fig. 1). Les sommets de ces tétraèdres étant tous dirigés dans le même sens, tous les atomes de Silicium se trouvent dans un autre plan, parallèle au premier. Pour qu'une telle structure soit possible, l'angle Si-O-Si doit être de $141^\circ 34'$.

La formule chimique de cette couche peut s'écrire :



Les atomes d'oxygène ayant une valence insatisfaite se relient à une couche, plane elle aussi, d'atomes métalliques, le plus généralement d'Aluminium. L'ensemble forme donc un feuillet dont les dimensions dans le sens du plan sont grandes par rapport à l'épaisseur, qui est de quelques Å. C'est de cette structure en feuillet que vient la qualification de "phyllos" pour ces minéraux, du grec "phyllos" : feuille.

Selon la nature de l'atome métallique, sa coordinence, et le nombre respectif de couches de Silicium et de couches métalliques, il existe une grande variété de minéraux argileux phyllos.

On distingue, selon le nombre respectif des couches :

- minéraux dits "à une couche" :

une couche d'atomes métalliques se combine à une couche d'atomes de Silicium. Le minéral le plus représentatif de cette catégorie est la Kaolinite.

- minéraux dits "à double couche" :

une couche d'atomes métalliques est liée à deux couches d'atomes de Silicium, de part et d'autre de la couche métallique. C'est à cette catégorie qu'appartient la Montmorillonite.

- minéraux dits "à couches-mixtes" :

ils sont constitués par des empilements réguliers de couches, simples ou doubles, de nature différente. Un cas typique est la chlorite.

A l'intérieur de cette première classification, on fait encore une distinction, selon la nature de l'atome métallique. En effet, selon que cet atome est divalent ou trivalent, le nombre d'atomes métalliques par rapport au nombre d'atomes de Silicium est différent, et donc aussi le nombre d'hydroxyles coordonnés à l'atome métallique. Structuralement, au-dessus de chaque anneau hexagonal de 6 tétraèdres $(Si_4O_4)^{4-}$, il y a place pour 3 atomes hexacoordinés, et il y a 6 valences négatives à satisfaire, puisque la formule est $(Si_2O_5)^{2-}$. Si l'atome métallique est divalent, il en faudra 3 et toutes les places seront prises : on dit que le minéral est trioctaédral. Mais si l'atome métallique est trivalent, deux suffisent à satisfaire les 6 valences et on qualifie alors le minéral de dioctaédral. Certains auteurs basent leur classification d'abord sur cette différence structurale, plutôt que sur le nombre de couches.

1 - Minéraux à "une couche"

Ils ont la structure la plus simple : une couche de tétraèdres $(Si_4O_4)^{4-}$ est liée à une couche d'atomes métalliques, généralement hexacoordinés avec les atomes d'oxygène d'une part et des groupements hydroxyles d'autre part. Les deux côtés du feuillet sont donc différents, l'un formé par une couche d'atomes d'oxygène et l'autre par une couche de groupements hydroxyles. On rencontre surtout comme atomes métalliques :

Al^{3+} et Fe^{3+} pour les trivalents

Mg^{2+} et Fe^{2+} pour les divalents.

a) Minéraux dioctaédraux (atomes métalliques trivalents) :

Lorsque ce métal est l'Aluminium, le minéral correspondant est la Kaolinite (fig. 2). La couche d'Aluminium hexacoordiné est structuralement identique à celle de la gibbsite, ou hydroxyde d'Aluminium, de formule $Al(OH)_3$. La kaolinite résulte donc théoriquement de la condensation d'une couche de gibbsite avec une couche de tétraèdres $(Si_4O_4)^{4-}$, ce qui donne pour formule chimique idéale de la kaolinite :



L'ensemble de ces deux couches forme un plan qui s'étend dans les deux directions a et b. Les diverses couches sont empilées les unes sur les autres, développant la structure dans la direction C. Les forces maintenant ces couches empilées les unes sur les autres sont mal connues. On a pensé à des liaisons hydrogènes entre les hydroxyles d'une couche et les atomes d'oxygène de la couche voisine, mais actuellement cette hypothèse est rejetée (1). Probablement interviennent des forces de Van der Waals. L'arrangement des couches les unes sur les autres est susceptible de prendre plusieurs formes différentes, et c'est sans doute ce qui est la cause de l'existence de plusieurs variétés de minéraux du type Kaolinite (Nacrite, Dickite, Livesite, Halloysite). Ces variétés sont différentes par l'espacement entre les couches, donc par la dimension de la maille selon la direction c, mais les dimensions de la maille selon a et b sont toujours les mêmes et caractéristiques de cette structure :

$$a = 5,14 \text{ \AA} \qquad b = 8,93 \text{ \AA}$$

Pour l'étude de l'hydratation des minéraux argileux, la kaolinite présente une importance théorique particulière : en effet c'est le minéral qui présente le minimum de gonflement par hydratation. Il était donc important de bien connaître sa structure, pour pouvoir la comparer avec celle de la montmorillonite.

b) Minéraux trioctaédraux (atomes métalliques divalents)

Citons pour mémoire deux exemples :

- si l'atome métallique est Mg, les minéraux correspondants sont du groupe des amiantes
- si l'atome métallique est Fe, le minéral considéré est la chamosite.

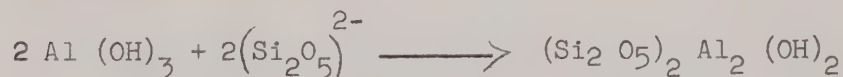
2 - Minéraux "à double couche"

Ici intervient une caractéristique supplémentaire. En effet toutes les structures que nous avons décrites jusqu'ici, comme celle de la kaolinite par exemple, sont électriquement neutres. Or, parmi les minéraux à double couche, certains ont des structures où la neutralité électrique n'est pas respectée. Ceci est dû à l'existence de substitutions isomorphiques à l'intérieur de la maille : certains atomes de Silicium sont remplacés par des atomes d'Aluminium, et certains atomes métalliques de la couche centrale sont remplacés par des atomes de même taille et coordination mais d'une valence inférieure. Il apparaît donc une charge négative superficielle sur le feuillet, qui est caractéristique de ces minéraux et responsable de leurs propriétés particulières. Nous aurons donc à distinguer deux catégories, selon que la maille est électriquement neutre ou non.

a) Minéraux à maille électriquement neutre

χ) minéraux dioctaédraux

avec l'aluminium comme atome métallique de la couche centrale, le minéral est la pyrophyllite. Il correspond idéalement à la formule :



μ) minéraux trioctaédraux

l'atome métallique le plus courant dans ces minéraux est Mg. Le minéral que l'on obtient alors est le talc :



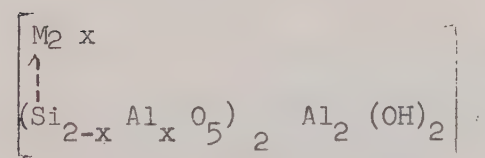
La structure de ces deux minéraux est la base de tous les minéraux à double couche. Les nombreuses variétés se distinguent ensuite entre elles par l'empilement différent des couches unitaires dans la direction c, et surtout par les différentes substitutions isomorphiques dans la maille.

b) Minéraux à maille non électriquement neutre

Deux cas très différents peuvent se produire selon le niveau des substitutions isomorphiques provoquant l'apparition d'une charge négative superficielle.

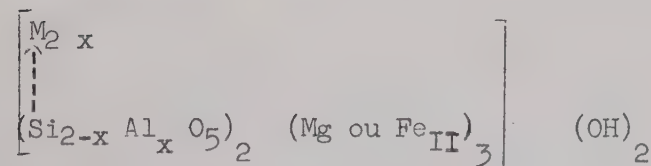
α) si les substitutions ont lieu au niveau de la couche tétraédrique de Silicium, elles sont proches de la surface du feuillet et la charge superficielle est très forte. Cette charge est alors neutralisée par des cations compensateurs extérieurs au réseau déjà décrit, mais qui lui seront fortement liés à cause de l'importance de cette charge négative superficielle. En général les substitutions sont le fait d'atomes d'Aluminium qui remplacent un certain nombre d'atomes de Silicium de la couche tétraédrique. La couche octaédrique centrale reste elle électriquement neutre dans ce cas. Les minéraux correspondants sont groupés sous l'appellation de Micas.

-) si le minéral est dioctaédral, c'est le groupe de la muscovite, qui dérive donc de la pyrophyllite ; on peut le symboliser par :



(M est un cation monovalent, extérieur au réseau ; le mode de représentation est celui utilisé par la plupart des minéralogistes (2)).

-) si le minéral est trioctaédral, dérivant donc de la structure du talc, ce sont la Leipidolite et la Biotite, symbolisés par la formule générale :



Es) par contre, lorsque les substitutions intéressent en plus la couche octaédrique centrale, la distance à la surface du feuillet étant plus grande, la charge négative superficielle qui en résulte est plus faible. Les cations compensateurs externes sont donc liés plus faiblement dans ce cas au réseau, et c'est cette caractéristique essentielle qui fait l'intérêt de ce groupe de minéraux, les Montmorillonites. Pour ces minéraux, les cations compensateurs, principalement des alcalins ou alcalino-terreux, sont susceptibles d'être échangés, en solution, dans certaines conditions. Ce sont donc de véritables échangeurs d'ions naturels ; c'est ce qui fait que l'ensemble des propriétés physiques et chimiques des Montmorillonites est très différent de celui des autres minéraux argileux.

-) lorsque le minéral est dioctaédral :

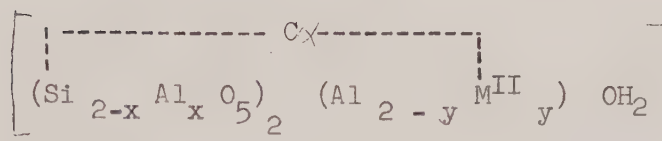
- . avec Al dominant en position centrale, c'est la Montmorillonite proprement dite. Environ 15 % de ces atomes d'Aluminium centraux sont remplacés par Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} (fig. 3).
- . quand le Fer trivalent remplace plus complètement l'Aluminium dans la couche centrale, le minéral est appelé Nontronite.

-) lorsque le minéral est trioctaédral :

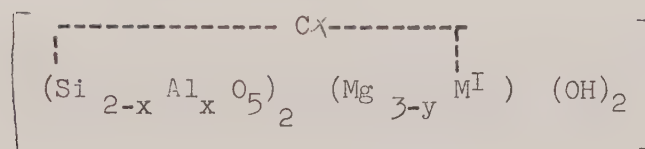
- . avec Mg en position centrale, substitué dans des proportions variables par Li, on obtient l'Hectorite.
- . toujours avec Mg, mais lorsque certains atomes de Si sont remplacés par de l'Aluminium, c'est la Saponite.

On peut donc représenter schématiquement ce groupe de minéraux :

- dioctaédraux :



- trioctaédraux :

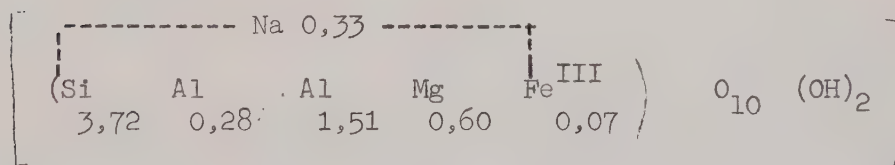


où M est un métal divalent et C un cation de charge X.

On doit avoir l'égalité :

$$\chi X = 2x + y$$

Signalons pour mémoire la composition du minéral qui a donné son nom à ce groupe, celui du gisement de Montmorillon (Vienne) :



(cité par GRIMSAW, (1))

B - L'EAU ET LES MINÉRAUX ARGILEUX

Dans les pages précédentes, nous avons cherché à définir, de façon théorique, la structure des principaux minéraux argileux et de la montmorillonite. Il ne faut pas oublier toutefois qu'une argile ne se rencontre jamais ainsi isolée, mais qu'elle est toujours associée à une certaine quantité d'eau, humidité atmosphérique ou eau de gisement par exemple, avec laquelle elle est en équilibre. Il ne fait pas de doute

que les relations entre l'eau et un minéral argileux sont plus complexes que celles d'un simple mélange diphasique ; le minéral exerce une action sur l'eau, et vice-versa. Tous les résultats connus à ce jour (et il y a à ce sujet une très abondante littérature) tendent à prouver que l'eau liée à un minéral argileux est dans un état différent de l'état liquide ordinaire. Nous allons passer en revue les principales méthodes utilisées jusqu'à ce jour pour étudier les interactions eau-argile, ensuite nous définirons les différentes catégories d'eau pouvant être en relation avec un minéral argileux.

1 - Méthodes employées pour l'étude de la structure de l'eau contenue dans les minéraux argileux

La plus simple est l'évaluation de la densité de l'eau contenue dans l'argile. Cette mesure met en évidence le caractère anormal de la structure de l'eau dans l'argile ; en effet la densité obtenue par le calcul peut différer de celle de l'eau ordinaire à la même température.

D'après T. MARTIN (3), qui a utilisé et recalculé de nombreux résultats antérieurs, la densité de l'eau contenue sur une montmorillonite varie avec sa teneur par rapport au poids d'argile. Voisine de 1 pour les fortes teneurs, elle passe par un minimum de 0,97 environ pour une teneur de 0,7 g d'eau par g. d'argile, puis croît ensuite rapidement à mesure que la teneur en eau devient très faible pour atteindre un maximum de 1,45 environ. Ceci semble indiquer que l'eau voisine de la surface du minéral argileux a une structure organisée plus compacte que celle du simple liquide.

Ceci est confirmé par des mesures thermodynamiques ; on a constaté par exemple, que l'entropie des molécules d'eau de la phase adsorbée sur une Kaolinite était plus grande que celle des molécules d'eau libre.

En ce qui concerne plus particulièrement la montmorillonite, la diffraction des rayons X et la diffraction électronique ont montré que l'adsorption d'eau s'accompagne, pour ce minéral, d'une augmentation de la maille dans la dimension C. En effet, les mesures de diffraction

permettent de calculer un espacement de base, souvent noté d_{001} , qui est la distance séparant deux feuillets élémentaires voisins, mesurée à partir d'un plan arbitraire dans le feuillet jusqu'au même plan dans le feuillet voisin. Pour la montmorillonite anhydre, les valeurs de d oscillent entre 9,4 et 9,6 Å, selon la nature du cation compensateur échangeable. Ensuite, selon la teneur en eau, cet espacement augmente et il existe de très nombreux résultats. Certains auteurs ont noté la formation de paliers qui correspondraient à l'établissement de une, puis plusieurs couches d'eau monomoléculaires entre les feuillets ($d = 11,0$, 14,0 et 20 Å sont parmi les plus cités). Des mesures sur des suspensions ont donné des résultats jusqu'à 200 Å, montrant que, dans un excès d'eau, les feuillets individuels étaient probablement complètement séparés.

Enfin citons encore, parmi les techniques employées pour l'étude du système eau-argile à l'équilibre ;

- des mesures de caractéristiques physiques comme la perméabilité, l'indice des vides, en fonction de la compression (MACEY) (4)
- des mesures diélectriques (MUIR (5), DEEG et HUBER (6)
- des mesures de résonance magnétique nucléaire (PICKETT et LEMCOE (7) ZIMMERMAN et al. (8), P. DUCROS et M. DUPONT (9)
- des mesures de diffusion (WANG (10), ROSENQUIST (11)).

2 - Résultats

On est alors conduit à distinguer plusieurs catégories pour l'eau contenue dans un système eau-argile :

- a - "Eau libre" : c'est celle qui n'est liée en aucune façon aux particules argileuses. Elle a cependant son importance car, selon les proportions respectives, le système eau-argile sera une roche, une masse plastique, un gel ou une suspension. Ces catégories ne sont pas strictement définies sauf en ce qui concerne la plasticité qui, en raison de ces applications importantes dans l'industrie céramique, a été plus spécialement étudiée, notamment par ATTERBERG. Cette "eau libre" s'évapore aux conditions atmosphériques normales.

b - "Eau adsorbée" : par définition c'est l'eau fixée sur la surface des particules du minéral, par un processus non entièrement connu. Il ne s'agit pas de liaison chimique proprement dite, mais plutôt d'un ensemble composé des forces de Van der Waals et des attractions provoquées par l'induction des charges internes sur les dipôles de l'eau. La surface du minéral peut ainsi fixer un film comprenant jusqu'à une dizaine de molécules d'eau en épaisseur. La quantité de cette eau fixée par un minéral donné dépend donc de sa surface libre spécifique, c'est-à-dire de sa granulométrie. Par contre, il semble que la nature du matériau adsorbant ait peu d'influence sur cette quantité, ce qui est normal pour un phénomène de surface. L'épaisseur de la couche adsorbée, elle, est fonction des conditions atmosphériques comme, par exemple, la pression ambiante de vapeur d'eau. De toute façon, cette eau est éliminée par léger chauffage, sauf toutefois la dernière couche moléculaire qui paraît liée plus fortement.

c - "Hydrates" : il faut ensuite citer l'eau fixée par les liaisons non satisfaites, aux terminaisons des réseaux cristallins. En effet, aux coins des cristaux, l'équilibre électrique, établi par coordination à l'intérieur de la maille, n'est plus respecté. Il y a donc là des sites qui peuvent fixer soit des cations échangeables, soit des molécules d'eau, soit encore les deux (12). On ne doit pas confondre l'eau fixée ainsi avec l'eau fixée par la surface, à un endroit où la neutralité électrique est respectée. En fait, ici, il s'agit plutôt de la formation d'hydrates. En effet, SEARLE et GRIMSHAW (1) donnent comme température d'élimination de cette eau 225° et 550° C, ce qui correspond à la perte d'eau pour les hydrates de Silice et d'Alumine respectivement.

d - "Eau absorbée" : ce terme désigne l'eau qui entre dans la maille cristalline, par opposition au terme précédent d'eau adsorbée qui désigne l'eau fixée par la surface. Il y a d'ailleurs, assez souvent, confusion entre ces deux termes, certains auteurs

utilisant l'un ou l'autre indifféremment. La vraie absorption n'est possible que pour des minéraux possédant :

- ou bien des trous, dans la maille cristalline, d'une taille suffisante pour permettre aux molécules d'y pénétrer (c'est le cas des zéolites)
- ou bien une maille capable de s'agrandir pour recevoir un certain nombre de molécules d'eau (c'est le cas pour les minéraux du type Montmorillonite). C'est ce phénomène qui nous intéresse le plus puisque c'est lui qui est responsable du gonflement de l'argile. Il est caractéristique des montmorillonites. L'organisation de la couche d'eau, entre les plans de la maille cristalline, a fait l'objet de nombreux travaux. Historiquement, deux théories assez séduisantes avaient été émises :

- . pour Hendricks et Jefferson (13) (en 1938), les molécules d'eau forment, entre les couches de silicate, un filet plan formé de motifs hexagonaux, rattaché à la couche d'atomes d'oxygène de la maille par des liaisons hydrogène (fig. 5). Un atome d'hydrogène toutes les deux molécules serait susceptible d'établir une liaison hydrogène avec la couche d'atomes d'oxygène. Les hexagones formés par les molécules d'eau correspondent aux dimensions des hexagones de silicate, lorsque la distance entre un atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène de la molécule suivante est environ de $3,0 \text{ \AA}$.
- . d'autres auteurs, comme Forslind (14) puis Macey (4), ont remarqué une correspondance entre la position des atomes d'oxygène dans un minéral argileux et dans la glace. Ils ont donc suggéré que l'eau intercristalline pourrait avoir une structure proche de celle de la glace.

Actuellement, ces théories sont dépassées car elles ne tenaient pas compte de l'influence du cation compensateur échangeable qui, on le sait maintenant, se place lui aussi entre les feuillets. Or il semblerait, à priori, que la présence d'un cation doive avoir

une certaine importance dans l'orientation des molécules d'eau présentes autour de lui. En résumé, le point de vue actuel est le suivant :

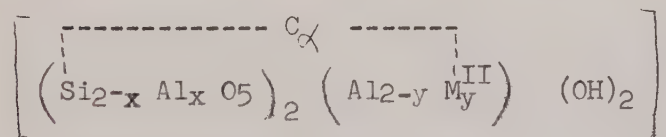
- la position des atomes d'oxygène, qui est déduite des plus récents résultats de diffraction X ou de résonance magnétique nucléaire, exclut à la fois l'hypothèse de HENDRICKS-JEFFERSON et celle de FOSLIND, puis MACEY ;
- le comportement du système eau-argile en-dessous de 0° apporte encore des arguments supplémentaires contre celle-ci.

Par contre il semblerait plutôt que l'eau absorbée dans la maille cristalline soit sous forme de fluide bi-dimensionnel, hautement ionisé, et dans lequel les protons conservent une grande mobilité. (D'après l'hypothèse de MEYRING, confirmée par les résultats de DUCROS et DUPONT (9)).

C - QUELQUES DONNÉES RELATIVES A LA MONTMORILLONITE

1 - Etablissement de la formule d'après l'analyse chimique

Nous avons vu que la formule générale des montmorillonites est :



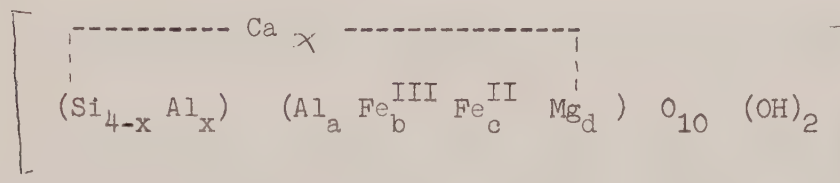
Dans le cas de la montmorillonite de Camp-Berteau, l'analyse chimique, (effectuée par Melle GLAESER et citée par GARCIA (15)) sur de l'argile anhydre, se présente ainsi :

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	Ca O	
66,8	20,7	5,2	3,6	3,5	%

soit :

Si	Al	Fe	Mg	Ca	O	
31,23	10,95	3,63	2,17	2,50	49,30	%

Sachant d'une part, que le fer, remplaçant de l'aluminium dans la couche octaédrique, peut être à l'état d'oxydation II ou III, et d'autre part, que c'est le calcium qui se trouve en position de cation échangeable, on peut écrire la formule suivante pour cette montmorillonite :



avec les relations suivantes : $a + b + c + d = 2$

$$\text{et : } 2x = x + c + d$$

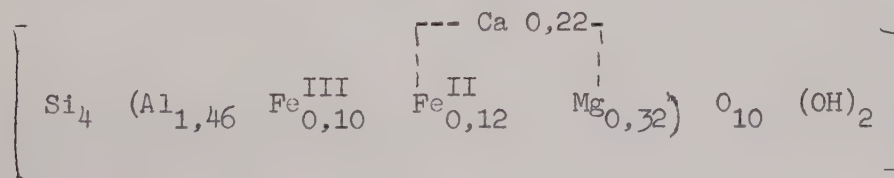
qui découlent de la structure de la montmorillonite telle que nous l'avons décrite au paragraphe A.

Soit P le poids moléculaire de cette maille unitaire, le pourcentage en poids de silicium par rapport au total s'écrit donc :

$$\frac{(4 - x) \cdot 28,1}{P} \times 100$$

En égalant ce pourcentage à celui donné par l'analyse chimique, on obtient une relation du premier degré. En faisant de même pour chaque élément, on obtient un système du premier degré à 7 équations pour 7 inconnues, qui se résout facilement.

On obtient finalement pour formule chimique de la montmorillonite de Camp-Berteau, d'après l'analyse chimique précitée :



Il s'agit donc d'une montmorillonite type, puisque les substitutions intéressent exclusivement la couche octaédrale centrale.

2 - Caractéristiques physiques déduites de la formule

Le poids moléculaire correspondant à cette unité est de 375 g. D'après la formule ainsi obtenue il est facile de calculer la capacité théorique d'échange de cations de cette argile :

$$\text{C.E.C. (meq/100 g d'argile)} = \frac{0,22 \times 2 \times 1000 \times 100}{375} = 117$$

Ce chiffre concorde assez bien avec les valeurs expérimentales qui ont été trouvées pour cette montmorillonite, et qui oscillent autour de 110 meq/100 g d'argile (2).

Sachant que la maille correspondant à cette formule, a, comme dimensions a et b (dans le plan du feuillet), respectivement 5,15 et 8,9 Å (16), on peut donc facilement calculer la surface spécifique de l'argile, ou surface par gramme d'argile ;

$$S = \frac{5,15 \times 8,9 \cdot 10^{-16} \times 6,02 \cdot 10^{23}}{375} = 734 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g} = 734 \text{ m}^2/\text{g d'argile}$$

Là encore, il y a une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. En effet, les mesures faites à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote conduisent à des valeurs de S variant entre 700 et 800 mètres carrés par gramme pour cette même argile.

Enfin on peut évaluer la densité superficielle de charges négatives dues aux substitutions de la couche octaédrique. En effet nous avons vu que pour la maille unité il y a 0,22 atomes de calcium échangeable, donc 0,44 charges négatives sur la surface, pour un poids d'argile de 375 grammes. Comme d'autre part nous avons vu que la surface spécifique est de 734 m² par gramme d'argile, il y a donc

$$\frac{0,44 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{375 \times 734 \times 10^4} = 9,6 \cdot 10^{13} \text{ charges élémentaires par cm}^2.$$

Ceci donne une densité superficielle de charges négatives égales à $4,6 \cdot 10^4$ u.e.s par cm² ou 15 microcoulombs par cm².

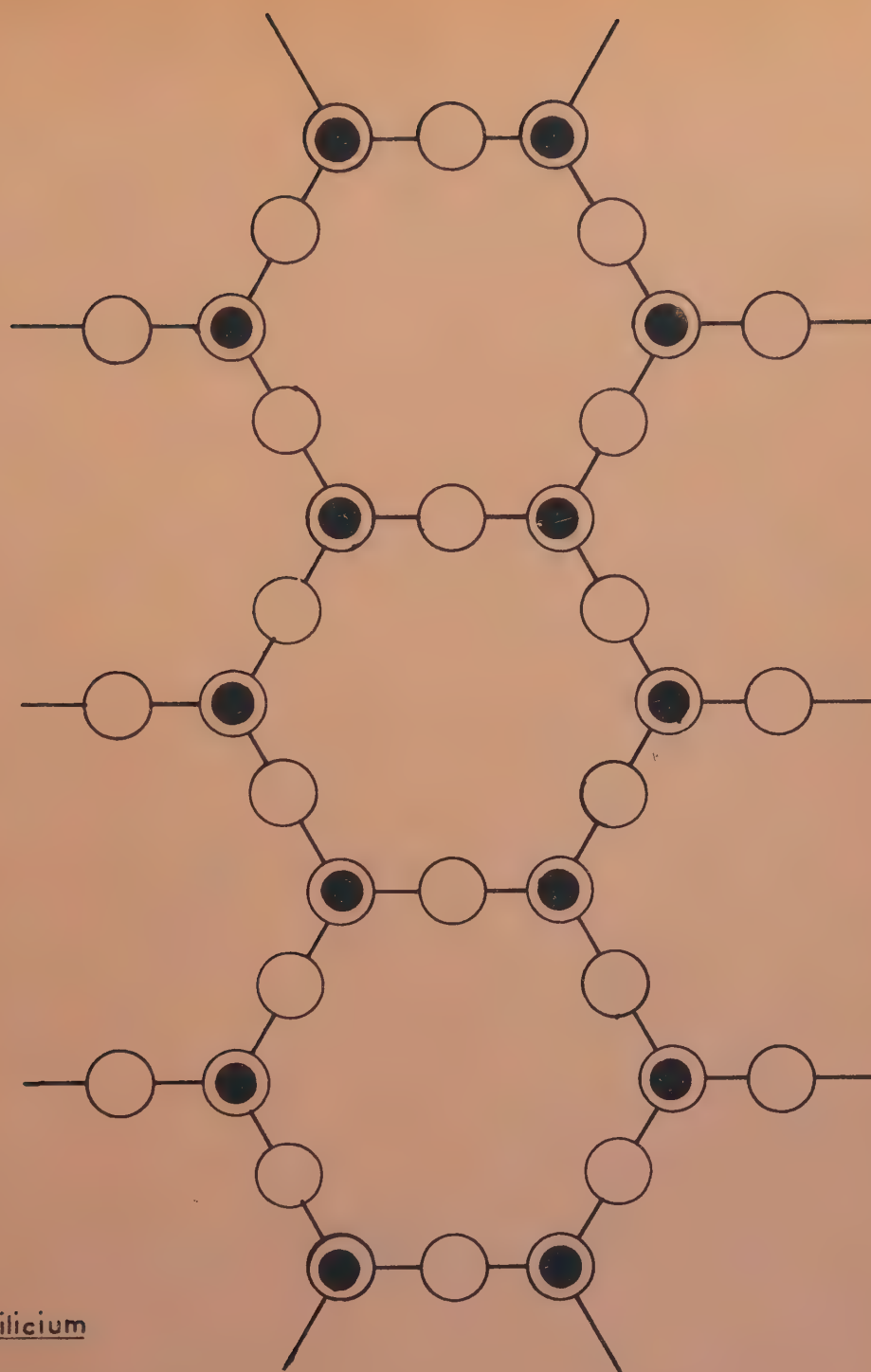
3 - Valeurs de l'espacement de base d_{001} en fonction de la teneur en eau

Entre deux feuillets voisins, il y a donc une répulsion électrostatique due à cette densité superficielle négative ; par contre, les cations compensateurs, placés entre les deux feuillets et chargés positivement, exercent une attraction électrostatique sur ces feuillets ; en plus, interviennent les molécules d'eau. Il s'établit alors entre toutes ces forces, un équilibre qui fixe la distance séparant les deux feuillets. Cette distance est évidemment fonction, entre autres choses, de la nature du cation compensateur, de sa valence, et du nombre de molécules d'eau présentes entre les feuillets. On la mesure entre deux plans homologues dans deux feuillets voisins.

Pour la montmorillonite anhydre, cette distance d_{001} est voisine de $9,5 \text{ \AA}$, et variable selon la nature du cation compensateur. GRIM (16) a observé que, dans les conditions ordinaires, la montmorillonite sodique (c'est-à-dire avec des cations sodium en position échangeable) présente un espacement d_{001} de $12,5 \text{ \AA}$, alors que pour la montmorillonite calcique on trouve fréquemment $d_{001} = 15,5 \text{ \AA}$.

Ces résultats correspondraient respectivement à l'épaisseur d'une ou bien deux couches monomoléculaires d'eau. On observerait encore les paliers $18,5$ et $21,5 \text{ \AA}$ correspondant à 3 et 4 couches monomoléculaires. Nous avons vu, au paragraphe B qu'il ne faut pas attacher une signification absolue à cette organisation de l'eau en couches monomoléculaires. Il n'en reste pas moins vrai qu'entre une montmorillonite anhydre et la même argile avec une teneur en eau correspondant à un espacement de $20 \text{ \AA}$ entre les feuillets, le volume intracristallin a doublé. Il est donc certain que, dans les faibles domaines de variations de volume, ce gonflement intracristallin, ou gonflement structural, a une importance primordiale.

FIG.1



● Atome de Silicium

○ Atome d'Oxygène

Configuration de la couche $(\text{SiO}_4)^{4-}$

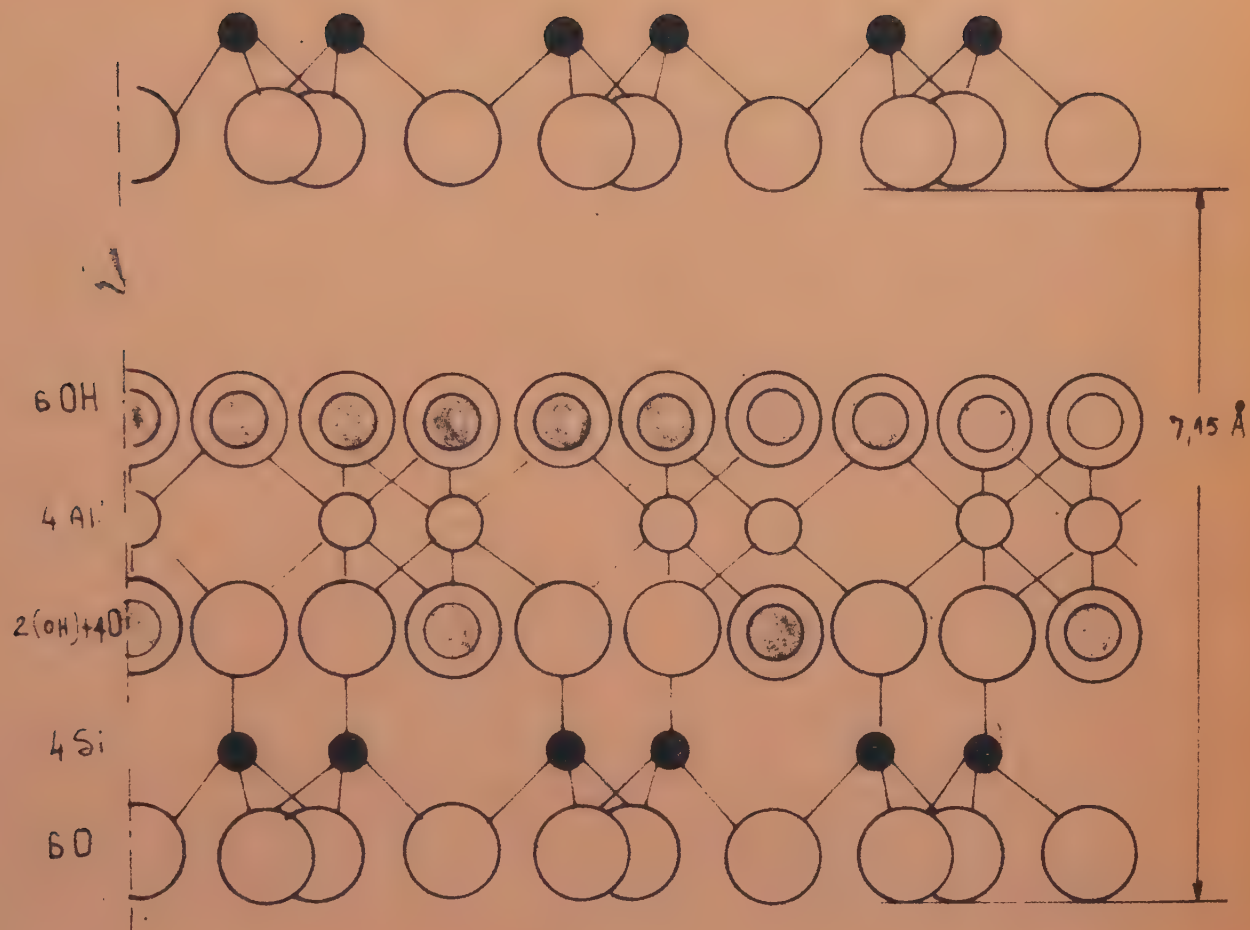


Schéma structural de la kaolinite

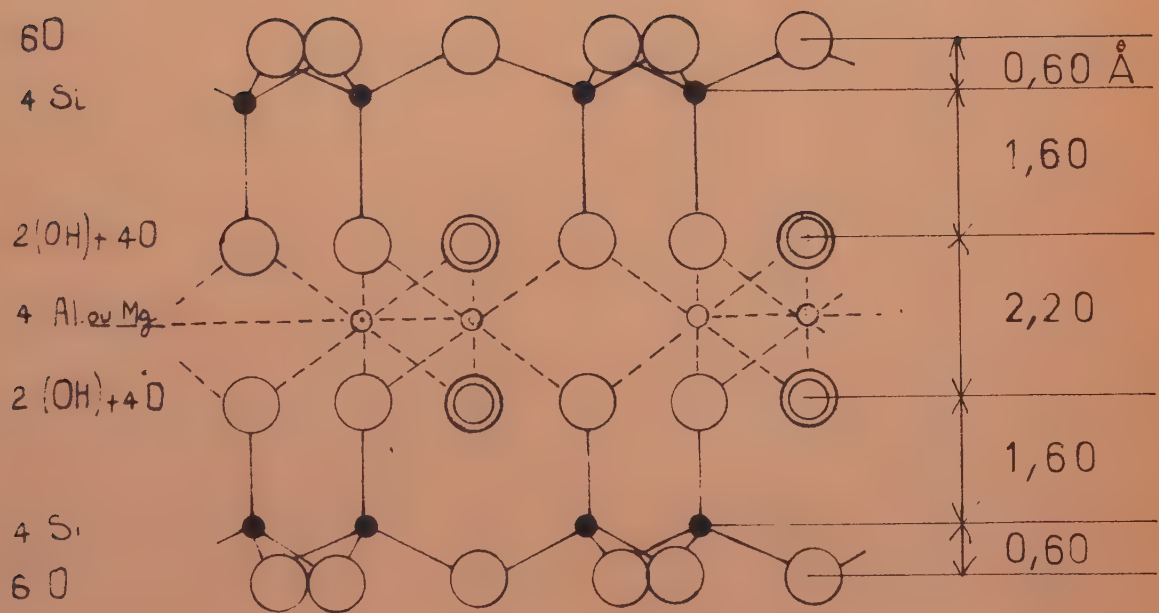


Schéma structural de la montmorillonite d'après GRIM.

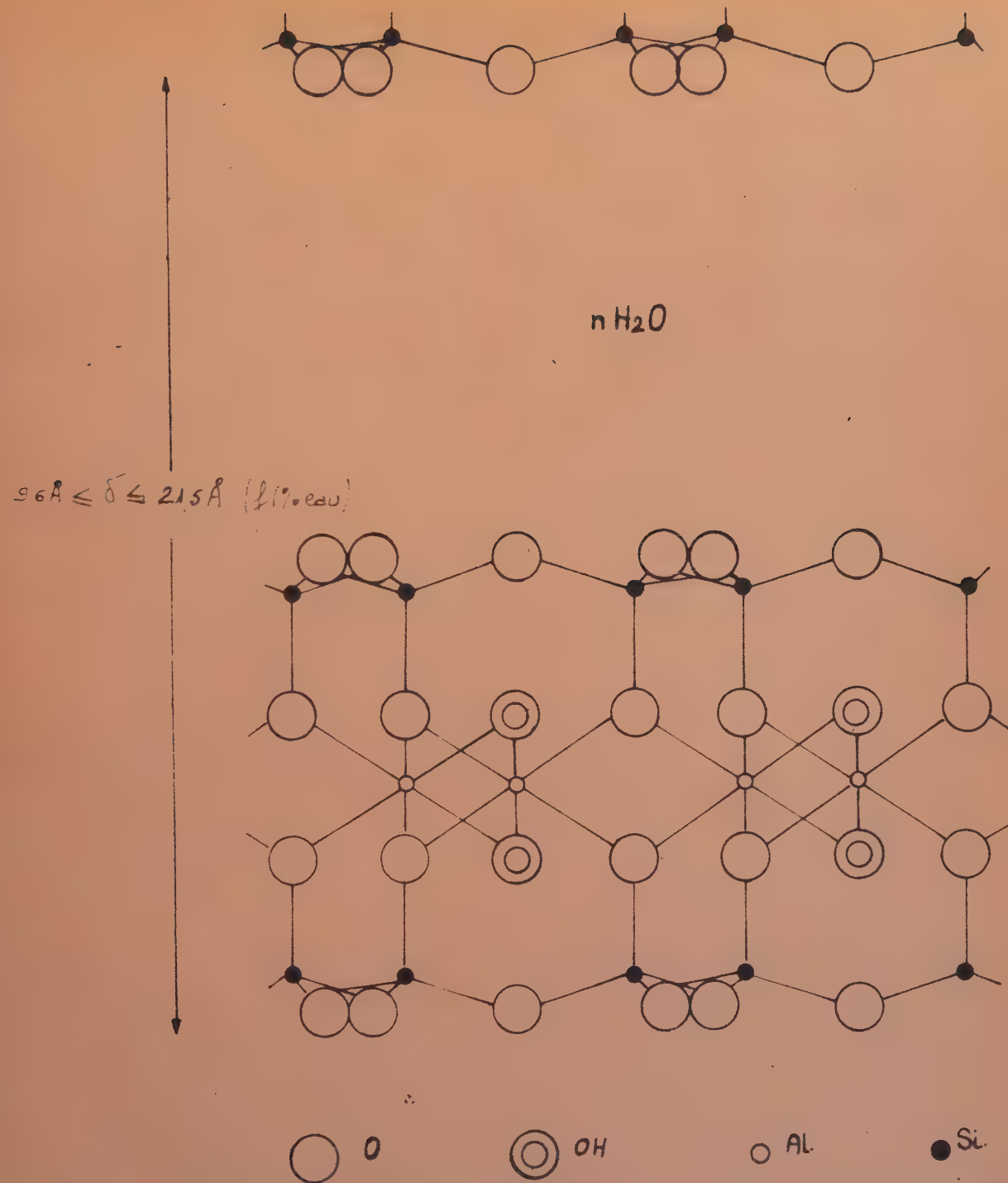
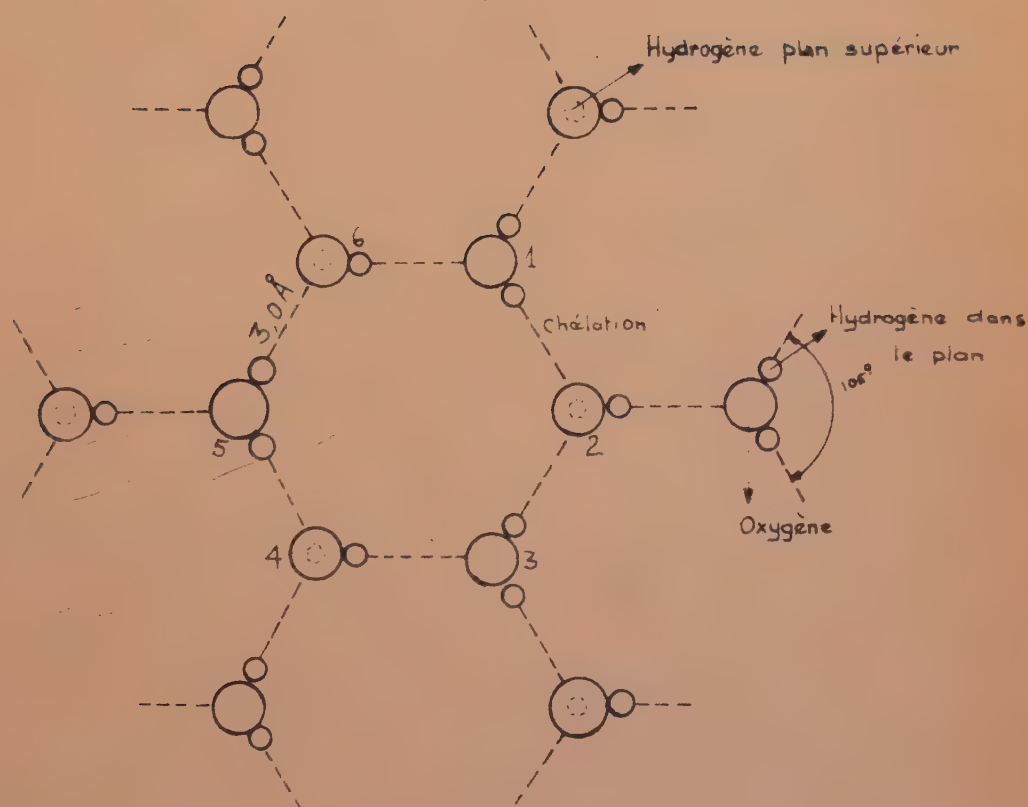


Schéma de la montmorillonite

(HOFMANN-HENDRICKS)



Structure d'une couche d'eau monomoléculaire
inter-feuillet dans la montmorillonite

d'après HENDRICKS et JEFFERSON

"CHAPITRE SECOND" - LE PHENOMENE DE GONFLEMENT

CHAPITRE DEUXIEME

LE PHENOMENE DE GONFLEMENT

Dans le premier chapitre nous avons étudié la structure cristallochimique des minéraux argileux, plus particulièrement de la montmorillonite, et les relations de cette structure avec l'eau contenue dans l'argile, à l'équilibre. Nous nous proposons maintenant d'étudier le phénomène de gonflement de l'argile lors de l'hydratation, c'est-à-dire un phénomène dynamique intéressant un système argile-eau qui n'est pas en équilibre, mais qui est en évolution pour retrouver cet équilibre.

Il faudra donc considérer l'aspect mécanique du phénomène, qui se rapporte surtout aux variations macroscopiques, globales, d'un échantillon de roche, ou dans notre cas d'argile compactée ; ensuite l'aspect physico-chimique, c'est-à-dire les transformations à l'échelle moléculaire.

A - QUELQUES DEFINITIONS UTILISEES EN MECANIQUE DES SOLS

Les minéraux argileux se rencontrent dans la nature sous forme de sols ou de roches ; d'autre part nous avons opéré nos expériences sur des échantillons d'argile compactée, analogue donc à une roche synthétique. Il nous a alors paru important de connaître les principales définitions relatives à la structure des sols ou des roches.

On distingue en général dans ces matériaux une phase solide, constituée par le minéral proprement dit, et des "vides" qui sont en réalité occupés par des phases liquides ou gazeuses. Dans notre cas la phase solide était constituée par le minéral argileux lui-même tel que nous l'avons défini au premier chapitre. La phase gazeuse est tout simplement de l'air dans la majorité des cas. La phase liquide est une solution saline aqueuse, dont la composition peut être très variable selon la nature et le lieu du gisement. Soit un échantillon de roche de poids P et de volume V. Il contient :

- une phase gazeuse, de volume V_g
- une phase aqueuse, de volume V_e , densité d_e , poids P_e
- une phase solide, constituée par la roche pure elle-même, de volume V_s , densité d_s , poids P_s

On définit la teneur en eau e de cette roche par le rapport du poids d'eau P_e au poids P_s de matériau sec contenu dans le même volume :

$$e = \frac{P_e}{P_s}$$

Cette valeur se détermine par séchage de l'échantillon à la température fixée arbitrairement à 105° ; étant donné la diversité des modes de liaison argile-eau, donc des températures de deshydratation, on voit que cette valeur ne correspond à rien de spécifique à l'échelle moléculaire. La montmorillonite, par exemple, perd de l'eau par chauffage de façon permanente entre 0° et 900° C.

Les autres principales caractéristiques de l'état d'un sol ou d'une roche sont :

- la porosité, p , qui est égale au rapport des volumes des phases gazeuses et aqueuses au volume V_S de matériau sec. Certains auteurs l'appellent aussi "indice des vides"

$$p = \frac{V_g + V_e}{V_S}$$

- la densité apparente, d_a , égale au rapport du poids P_S de matériau sec au volume total de l'échantillon.

$$d_a = \frac{P_S}{V}$$

- le degré de saturation, s , égal au rapport de la teneur en eau de la roche à la teneur en eau correspondant à la saturation, c'est-à-dire lorsque tout le volume des vides est occupé par la phase aqueuse.

Dans ce cas, où $s = 1$, on a $V_g = 0$ et donc $p = \frac{V_e}{V_S}$

On peut aussi écrire cette relation :

$$p = \frac{P_e \cdot d_s}{d_e \cdot P_S} \quad \text{ou} \quad p = e \cdot \frac{d_s}{d_e}$$

On voit donc que dans le cas d'une roche saturée, porosité et teneur en eau sont proportionnelles. Ceci nous servira pour relier des résultats qui sont donnés par certains auteurs en fonction de la porosité et par d'autres en fonction de la teneur en eau. Teneur en eau, porosité ou densité apparente sont caractéristiques de l'état d'hydratation de la roche et peuvent être les paramètres suivis dans l'étude du gonflement.

Jusqu'ici nous avons parlé indifféremment de sols ou de roche. La caractéristique qui les sépare est le degré de cohésion. En effet dans un sol ou une roche les particules solides sont maintenues l'une contre l'autre par des forces d'attraction ; le degré de cohésion est donc en rapport avec la grandeur de ces

forces. On considère généralement qu'elles sont d'origine capillaire ; ceci est vrai dans le cas d'un sable, par exemple, les particules sont assez grosses et neutres électriquement. On peut alors penser que seule intervient la force capillaire due à la tension superficielle de la phase aqueuse, ce qui explique que par immersion dans un excès d'eau le sable perd toute sa cohésion. Par contre dans le cas d'argiles, où les particules peuvent être beaucoup plus fines et chargées électriquement, d'une part d'autres forces entrent en jeu. D'autre part, pour une même distance interparticulaire, la surface en contact est beaucoup plus grande que dans le cas d'un sable, à cause de la forme plate des particules et de leur finesse.

B - EVOLUTION D'UN SOL FIN SOUMIS A UNE CHARGE : COMPACTAGE, CONSOLIDATION, GONFLEMENT

Pour étudier cette évolution, il convient de suivre l'état du sol en fonction de la pression qui lui est imposée. Les variations observées consistant en une variation du volume apparent et dans certains cas une variation de la teneur en eau, on a l'habitude d'étudier les variations de densité apparente (puisque d_a est proportionnelle au volume apparent, $d_a = \frac{P}{V}$) et de teneur en eau en fonction de l'augmentation de pression imposée au sol considéré. Si l'on considère un trièdre formé par trois axes de coordonnées, sur lesquels on porte respectivement les valeurs de d_a , de e et de la pression P imposée au sol, l'état d'un sol soumis à une pression P_1 , de densité apparente d_{a1} et de teneur en eau e_1 sera représenté par un point dans l'espace. L'évolution du sol en fonction de la pression sera donc représentée par une courbe dans cet espace ; il sera commode dans certains cas d'en étudier la projection sur des plans correspondant à $P = \text{constante}$, ou bien $e = \text{constante}$.

Nous appellerons les premiers l'ensemble des plans Π et les seconds l'ensemble des plans ϵ (figure 6).

On peut alors étudier l'évolution d'un sol lorsqu'il est soumis à des charges croissantes.

1° - Compactage

Considérons un sol défini par sa teneur en eau e_a , sa porosité p et sa densité apparente d_a . Appliquons lui des charges croissantes : les particules solides vont se rapprocher, le volume de la phase gazeuse va diminuer, entraînant une diminution de la porosité et une augmentation de la densité apparente. Nous avons réalisé un compactage de ce matériau. Lorsqu'il est poussé suffisamment pour que le volume de la phase gazeuse s'annule, le sol est en état de saturation. Pour la teneur en eau considérée, qui elle n'a pas varié, on a obtenu la densité apparente maximum.

On a cherché à connaître l'allure de ce phénomène ; des équations ont été proposées, reliant la pression de compactage à la porosité ou à la densité apparente du matériau compacté. SMITH (17) a proposé notamment, pour représenter les variations de la densité apparente en fonction de la pression, l'équation $d_a - d_{a_0} = Cte \times P^2$.

Par contre pour la même variable SHALER lui, (18), arrive à l'équation $d_a - d_{a_0} = Cte \times P^{1/3}$.

Par ailleurs en considérant plutôt les variations de porosité, SEELIG (19) avait proposé $\frac{P}{P_0} = \exp \left(- \frac{P}{Cte} \right)$; plus récemment COOPER et EATON (20) ont suggéré une expression qui semble pouvoir expliquer le compactage de tous les matériaux en poudre fine, avec un choix convenable des coefficients :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = a_1 \cdot \exp \left(- \frac{k_1}{P} \right) + a_2 \cdot \exp \left(- \frac{k_2}{P} \right)$$

Si par ailleurs pour un même sol à des teneurs en eau variables, on trace les courbes $d_a = f(e)$ pour une pression de compactage constante, donc dans les plans Π , on obtient les courbes dites de compactage, ou courbes PROCTOR. Elles sont caractéristiques du sol considéré (fig. 7).

On constate que pour toutes ces courbes, quelle que soit la valeur du compactage, d_a passe par un maximum lorsque e augmente. Ce maximum a une grande importance théorique pour l'étude du matériau considéré ; en effet TALOBRE (21) a émis l'hypothèse suivante : la teneur en eau déterminée par ce maximum, pour une valeur donnée de la pression de compactage, correspond pour le sol à un état d'équilibre stable. En d'autres termes si la teneur en eau d'un sol, maintenu sous une charge constante, est libre de varier pour une raison quelconque, elle tend à prendre la valeur déterminée par le maximum de la courbe de compactage correspondante. Cette hypothèse a pu être vérifiée dans ses travaux de thèse par G.N. de LAMBALLERIE (22).

Dans tous les cas, quelle que soit la valeur de la pression, l'état limite du compactage est par définition la saturation du sol. On peut alors exprimer la relation entre d_a et e . En effet nous avons vu que $d_a = \frac{P_s}{V}$ avec $V = V_g + V_e + V_s$

Si $V_g = 0$ il reste $V = V_e + V_s$

$$\text{Donc : } d_a = \frac{P_s}{V_e + V_s} = \frac{P_s}{\frac{P_e}{d_e} + \frac{P_s}{d_s}} = \frac{1}{\frac{P_e}{P_s} \cdot \frac{1}{d_e} + \frac{1}{d_s}}$$

$$\text{comme } \frac{P_e}{P_s} = e \quad \text{il reste} \quad d_a = \frac{1}{e \frac{1}{d_e} + \frac{1}{d_s}}$$

Dans le cas de la saturation, la courbe reliant d_a à e est donc une fraction d'hyperbole équilatère, asymptote à l'axe des e pour les très fortes teneurs en eau, et coupant l'axe des d_a à la valeur d_s , qui est évidemment le maximum que puisse prendre la densité apparente.

Cette fraction d'hyperbole, représentant les conditions limites du compactage, est l'enveloppe de toutes les courbes $d_a = f(e)$ pour un sol non saturé (voir figure 7).

2° - Consolidation, gonflement

Si l'on continue à appliquer des charges croissantes au sol maintenant saturé, il continue à diminuer de volume en expulsant de l'eau. On appelle ce phénomène la consolidation. Par rapport à la représentation graphique du phénomène utilisée dans le paragraphe précédent, il faut souligner que désormais la courbe représentative de l'évolution ne se place plus dans un plan, mais dans l'espace

P, d_a, e . On pourra seulement utiliser des projections de cette courbe sur le plan (P, e) (fig. 8), ou sur le plan $(P, d_a) = \Sigma_0$ (fig. 9).

Alors que dans le cas précédent la fonction représentant d_a d'après e et P $\left[d_a = f(P, e) \right]$ était à variables indépendantes, il n'en est plus de même et maintenant on a en plus la relation : $P = g(e)$.

Comme on se trouve en état de saturation, la relation :

$$d_a = \frac{1}{e \cdot \frac{1}{d_e} + \frac{1}{d_s}} \quad \text{est applicable. Le volume apparent de l'échantillon}$$

$$V = \frac{P_s}{d_a}, \quad \text{peut donc s'écrire : } V = P_s \left(e \cdot \frac{1}{d_e} + \frac{1}{d_s} \right).$$

Une diminution de volume due à l'augmentation de pression de consolidation s'écrira donc :

$$V_1 - V_2 = \frac{P_s}{d_e} (e_1 - e_2), \quad \text{ce qui représente l'expulsion d'un}$$

certain volume de phase aqueuse, puisque $e \cdot P_s = P_e$

Les lois qui gouvernent les variations de e et d_a en fonction de la pression de consolidation sont mal connues, et sont caractéristiques de la nature du sol considéré (fig. 9 et 8).

Pour TERZAGHI, (23), la variation de la porosité, donc de e qui lui est proportionnel dans ce cas, serait linéaire en fonction du logarithme de la pression, tout au moins dans un certain domaine de pressions. Dans le cas de minéraux argileux, CHILINGAR et KNIGHT (24)

ont étudié la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. Ils ont montré que pour la montmorillonite cette linéarité n'intervenait que pour des pressions de consolidation plus élevées que 100 bars environ.

Ceci est important pour l'étude du gonflement des minéraux argileux ; en effet gonflement et consolidation sont deux aspects inverses du même phénomène. Si on diminue la charge sur un sol fortement consolidé et que l'on lui laisse la possibilité de s'hydrater, il se produit un gonflement et le sol tend à prendre un nouvel équilibre correspondant à la diminution de pression. Cependant le phénomène ne semble pas être exactement réversible, le matériau ne revenant jamais exactement, par gonflement, à son volume avant consolidation.

Toutefois un matériau argileux préalablement consolidé et qui est ensuite mis en contact avec une phase aqueuse en excès, va tendre à gonfler pour prendre un volume plus important correspondant à un nouvel équilibre. Si on l'empêche de gonfler, il doit donc pouvoir développer une pression du même ordre de grandeur que la pression de consolidation antérieure. On voit l'importance que prend ce phénomène pour des masses argileuses enfouies à une certaine profondeur sous des sédiments, et qui ont donc subi des pressions de consolidation considérables.

Le mécanisme physique de ce gonflement est mal connu. On a avancé plusieurs théories pour tenter de l'expliquer. Nous étudierons les théories physico-chimiques dans le paragraphe suivant ; dans le cadre purement mécanique des phénomènes, une des explications proposées comme participant au gonflement des sols fins compactés est celle des forces capillaires.

En effet la tension superficielle de la phase aqueuse crée un ensemble de forces capillaires entre les particules solides, qui tendent à les rapprocher entre elles. Ces forces sont d'autant plus grandes que

la distance interparticulaire moyenne est plus petite, donc que la compaction ou la consolidation est plus grande. Lorsque la teneur en eau augmente au contraire, les particules s'écartent et ces forces capillaires diminuent : c'est ce qui permet le gonflement.

On peut donc assimiler cet ensemble de forces à une pression extérieure, d'autant plus grande que la teneur en eau est plus faible. L'évaluation de cette "pression capillaire", d'après la tension superficielle et l'écartement moyen des particules, conduit à des valeurs pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de bars.

C - ASPECT PHYSICO-CHIMIQUE DU PHENOMENE DE GONFLEMENT

Il est caractérisé par le fait que la composition de la phase aqueuse, au voisinage immédiat de la surface du minéral, peut être différente de la composition du reste de cette phase. Ce fait est valable pour tous les minéraux argileux, mais il est particulièrement important dans le cas des montmorillonites. En effet, la phase aqueuse pénétrant à l'intérieur de la maille cristalline entre les feuillets élémentaires, la surface du minéral en contact avec cette phase est beaucoup plus grande, pour un même poids, que pour une autre argile. D'autre part la présence de cations compensateurs de la densité superficielle de charges négatives vient aussi modifier la concentration ionique.

Plusieurs tentatives de l'étude théorique de ce phénomène ont été faites pour essayer d'en dégager les lois. Nous rappellerons simplement la plus importante, la théorie de la double couche de GOUY CHAPMAN, et ses principales modifications pour l'application à l'étude des minéraux argileux ; nous serons alors amenés à envisager un nouveau mécanisme pour le phénomène de gonflement, dû à la pression osmotique.

1° - Rappel : théorie de la double couche

Considérons une solution où règne un potentiel $\bar{\phi}$ quelconque. La probabilité de trouver un ion de valence Z en un point donné est proportionnelle au facteur $\exp. \left(- \frac{Z e \bar{\phi}}{k T} \right)$, $\bar{\phi}$ représentant le potentiel en ce point, e étant la charge élémentaire de l'électron et k la constante de Boltzmann.

En d'autres termes, la concentration ionique n en un endroit où le potentiel est $\bar{\phi}$ est liée à la concentration n_0 dans le reste de la solution, hors de l'influence de ce potentiel, par l'équation de MAXWELL-BOLTZMANN :

$$n_{\pm} = n_0 \exp \left(\pm \frac{Z e \bar{\phi}}{k T} \right)$$

D'autre part l'équation de POISSON permet de calculer les variations d'un potentiel dû à une densité de charges ρ par unité de volume :

$$\nabla^2 \bar{\phi} = \frac{-4 \pi \rho}{D}$$

où D est la constante diélectrique du milieu.

Du rapprochement de ces deux équations, DEBYE-HÜCKEL ont tiré une méthode de calcul des effets de l'attraction interionique dans les solutions d'électrolyte. Par ailleurs dans l'hypothèse où le potentiel est créé non plus par des sphères chargées électriquement, mais par une surface plane possédant une densité superficielle de charges, GOUY-CHAPMAN ont élaboré, vers 1910, la théorie de la double couche.

Dans celle-ci, $\nabla^2 \bar{\phi}$ est remplacé par $\frac{d^2 \bar{\phi}}{dx^2}$

x étant la direction normale à la surface chargée.

On arrive alors dans le cas le plus simple, à représenter le potentiel en fonction de la distance selon x par une expression de la forme :

$$\phi = \phi_0 \exp(-Kx) \quad \text{avec} \quad K = \left[\frac{8 \pi n_0 e^2 Z^2}{D k T} \right]^{1/2}$$

Le plan d'équation $x = \frac{1}{K}$ est alors considéré comme limitant effectivement l'épaisseur de la double couche.

Par exemple, dans une solution de Na Cl 10^{-1} N, cette épaisseur serait de :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{4,8 \cdot 10^{-10}} \left[\frac{80 \times 0,4 \cdot 10^{-13}}{8 \times 3,14 \times 6,02 \cdot 10^{23}} \right]^{1/2} \cdot 10^{-7} \text{ cm soit } 10 \text{ \AA}$$

Cependant sous cette forme la théorie de GOUY-CHAPMAN conduit à des impossibilités lorsque l'on veut évaluer les concentrations ioniques à proximité de la surface chargée. Plusieurs auteurs ont alors proposé des améliorations, la plus connue et utilisée étant celle de STERN.

Contrairement à la théorie de GOUY-CHAPMAN où les ions sont considérés comme des charges ponctuelles, STERN pense que, vu leur taille, les ions ne peuvent s'approcher de la surface chargée plus près qu'une certaine distance δ ; entre la surface et un plan parallèle situé à distance δ il n'y a donc pas de charges, et cet ensemble est assimilé à un condensateur. Dans le modèle de STERN, le potentiel décroît donc linéairement de ϕ_0 sur la surface, jusqu'à ϕ_δ correspondant à ce plan, qui définit la "couche de STERN" ; ensuite il décroît exponentiellement suivant la loi précédente.

Le modèle de STERN est mieux adapté à l'étude des minéraux argileux et de la montmorillonite ; en effet, à l'encontre de celui de GOUY-CHAPMAN, il permet de tenir compte de la présence des cations échangeables au voisinage de la surface de l'argile.

2°- Pression osmotique de gonflement

Pour une particule de montmorillonite baignant dans une solution, l'espace entre les feuillets définit un domaine où la concentration ionique sera, d'après ce qui précède, différente du reste de la phase aqueuse. Cela équivaut à établir une surpression d'origine osmotique dans cet espace compris entre les feuillets, et à écarter ces feuillets. Ce mécanisme osmotique intervient donc, au moins pour une part, dans le phénomène de gonflement de la montmorillonite.

La loi de VAN'T HOOFF reliant la pression osmotique à la concentration est :

$$\pi \cdot V = n \cdot R T$$

avec π : pression osmotique

n : nombre de moles de soluté dans le volume V .

Dans le cas de la double couche, n sera égal à la différence du nombre d'ions dans la double couche au nombre d'ions dans le reste de la solution, pour un même volume. Cette différence peut être calculée d'après la théorie de GOUY-CHAPMAN STERN. En effet l'équation de BOLTZMANN donne :

$$n_{\pm} = n_0 \exp \left(\pm \frac{Z e \phi}{k T} \right)$$

et la théorie de la double couche permet de calculer ϕ pour la distance d . En posant $\frac{Z e \phi d}{k T} = u$, cette différence de concentration s'écrit finalement :

$$\left[n_0 (e^{-u} - 1) + n_0 (e^u - 1) \right] \text{ ou } \left[2 n_0 (\cosh. u - 1) \right]$$

et l'expression de la pression osmotique est alors :

$$P = 2 n_0 k T (\cosh. u - 1)$$

On peut donc calculer avec cette équation les variations de la pression osmotique de gonflement avec la concentration de la

solution. C'est ce qu'ont fait notamment BLACKMORE et MILLER (25), BLACKMORE et WARKENTIN, (26), WARKENTIN et SCHOFIELD, (27), WARKENTIN (28), en comparant ces résultats théoriques avec des résultats expérimentaux, obtenus en mesurant la pression développée par des montmorillonites en suspension, sur un ultra-filtre (Il ne faut donc pas confondre cette pression osmotique de suspension avec la pression de gonflement développée par une masse argileuse plus ou moins saturée). L'allure de la courbe représentant les variations de cette pression osmotique avec la concentration de la solution est grossièrement exponentielle et décroissante. Il semble que le maximum de cette pression, obtenu pour des concentrations faibles ou nulles, soit de quelques dizaines de bars. WARKENTIN (26), puis WARKENTIN et SCHOFIELD (27) ont mesuré à l'aide d'un osmomètre la pression développée par des suspensions de montmorillonite sodique, dans l'eau et dans des solutions de Na Cl. Ils ont trouvé pour l'eau une bonne concordance entre la pression mesurée et la pression calculée d'après la théorie. Pour le gonflement dans des solutions de Na Cl, jusqu'à des concentrations 10^{-3} N le gonflement mesuré correspond à la pression théorique. Pour des concentrations supérieures, la pression de gonflement mesurée est supérieure à celle obtenue par le calcul, ce qui est dû sans doute à la différence entre concentration et activité des ions dans ce domaine.

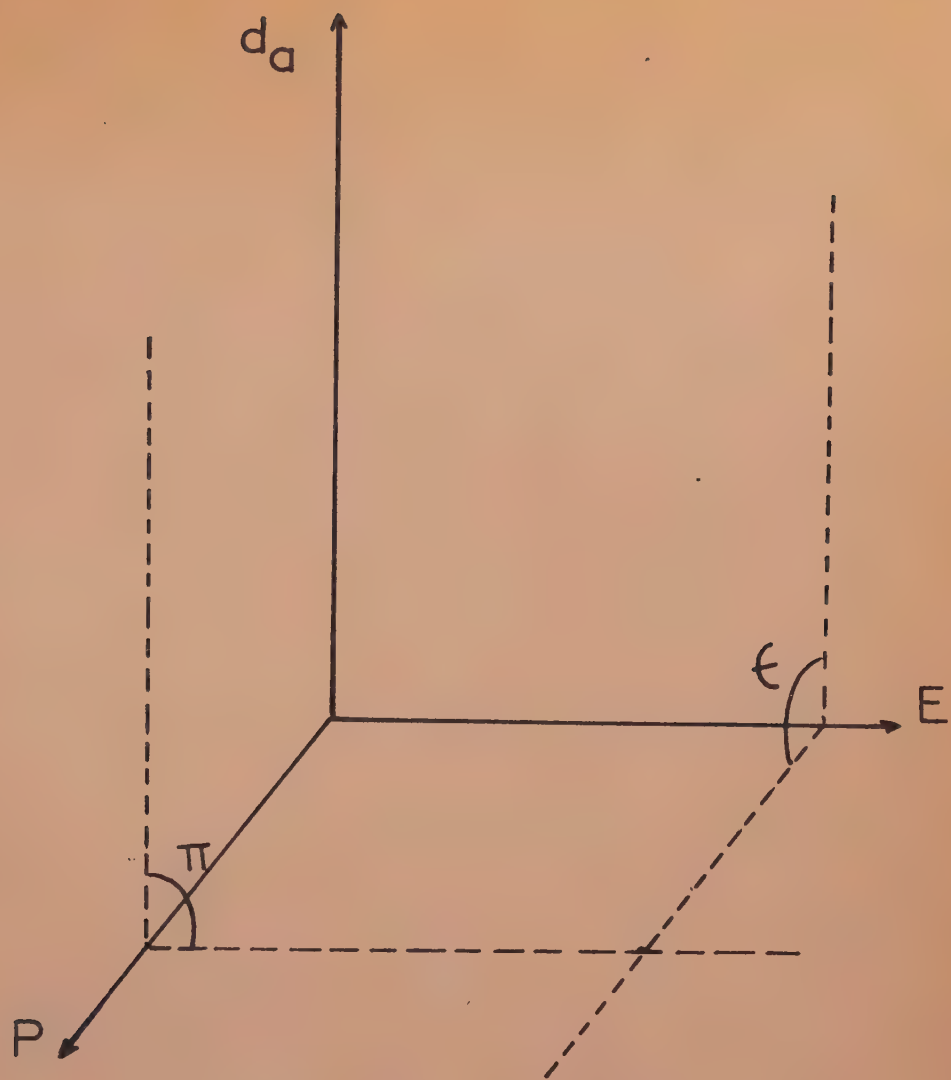
Pour la montmorillonite calcique, BLACKMORE et MILLER (25) ont observé des pressions de gonflement jusqu'à 95 bars, dans des solutions 10^{-4} M en Ca Cl₂.

Nous venons de voir diverses façons d'aborder le problème du gonflement des matériaux argileux compactés, problème provenant du fait que le matériau compacté n'est plus en équilibre et cherche à retrouver cet équilibre, défini par une relation bien précise entre les trois variables P, d_a et e.

L'aspect mécanique de ce problème, caractérisé par les pressions de gonflement développées lors de cette évolution, nous a conduit à étudier ce phénomène par des mesures oedométriques ; les valeurs exprimées en centaines de bars par quelques auteurs nous ont incité à mettre au point un appareillage adapté à ces conditions de pression, et pouvant mesurer de faibles variations de volume ou de pression dans un domaine de 10 à 600 bars si nécessaire.

L'aspect physico-chimique du phénomène, mettant en évidence l'importance du rôle de la composition de la phase aqueuse, nous a inspiré un appareillage original, permettant d'opérer simultanément à une gamme de concentrations différentes.

Ce sont ces appareillages et les méthodes utilisées qui font l'objet du chapitre suivant.



COURBES DE COMPACTAGE

[hyperbole : limite $d_a = F(E)$]

FIG. 7

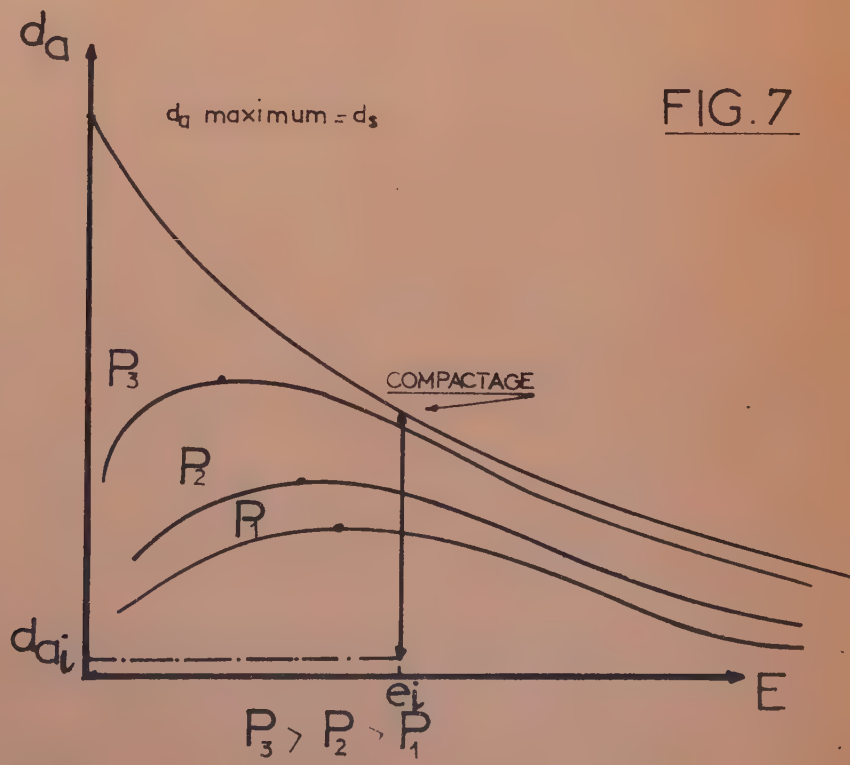


FIG. 8

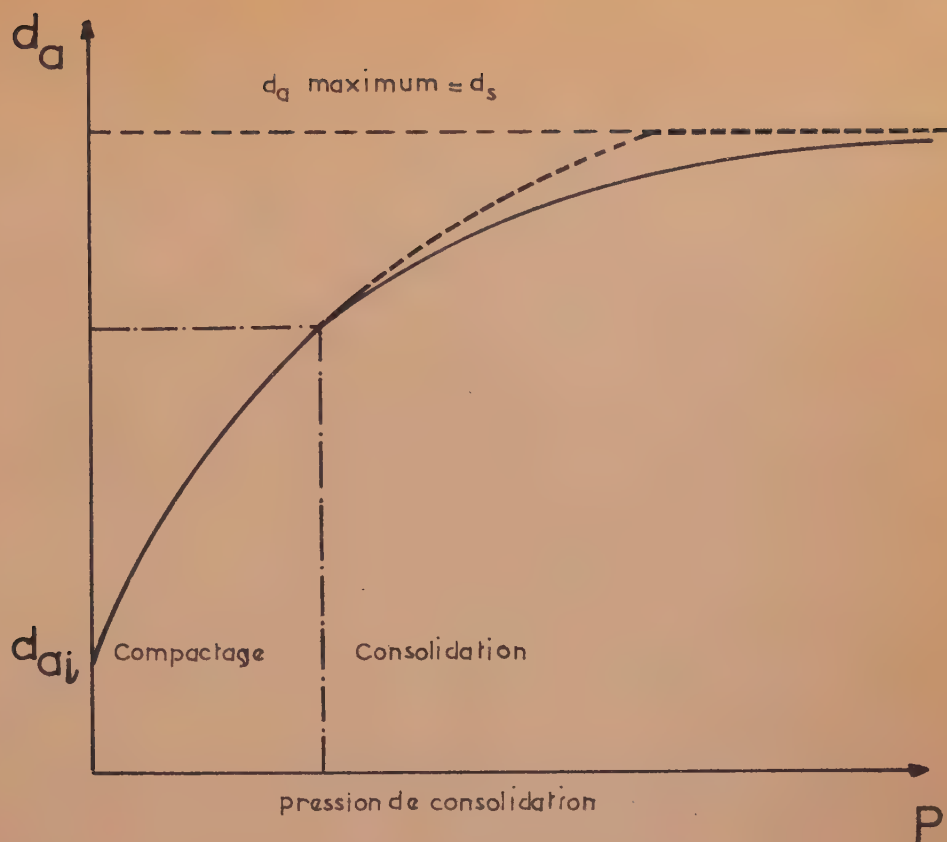
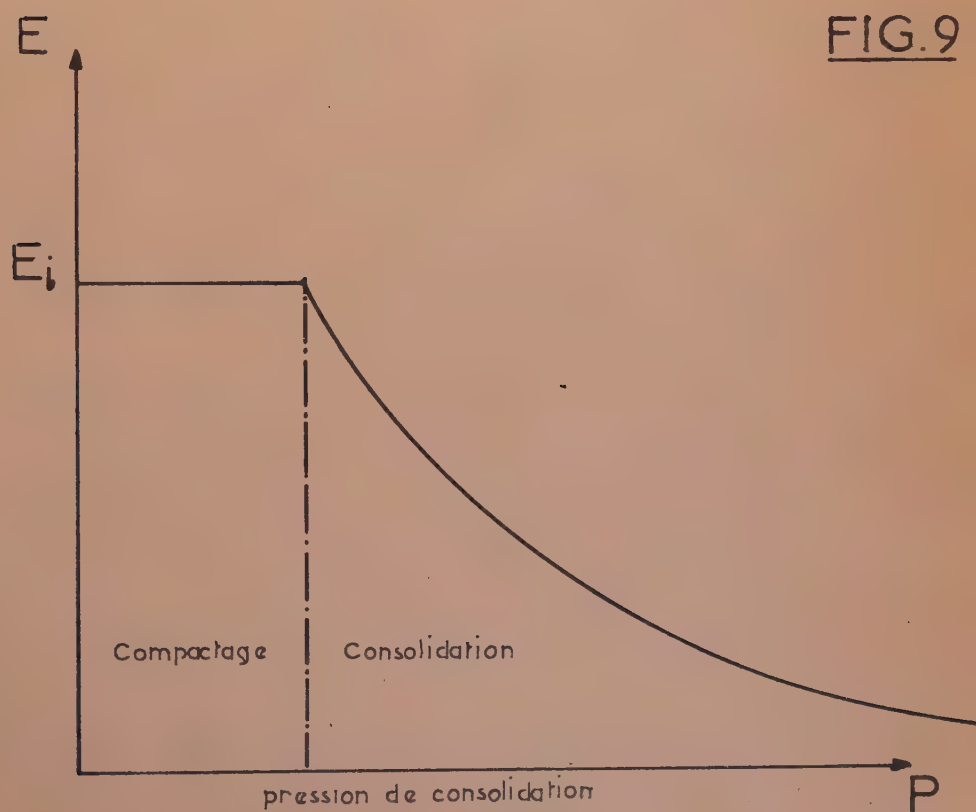


FIG. 9



"CHAPITRE TROISIEME" - APPAREILLAGE ET EXPERIMENTATION

CHAPITRE TROISIEME

APPAREILLAGE ET EXPERIMENTATION

Dans les chapitres précédents nous avons défini la montmorillonite et mis en évidence les différents aspects de son gonflement.

Dans ce chapitre, nous allons décrire le matériau que nous avons utilisé, c'est-à-dire préciser, outre sa nature et sa provenance, la purification et les traitements auquel il a été soumis avant d'être étudié. Ensuite nous présenterons les appareillages originaux qui ont été réalisés pour étudier les divers aspects du gonflement de cette montmorillonite, c'est-à-dire pour l'étude du gonflement sous contrainte et pour celle du gonflement sous pression homogène.

A - LE MATERIAU ETUDIE

L'étude envisagée portant sur le gonflement des argiles au cours de l'hydratation, il était naturel de choisir comme matériau de base une argile gonflante typique, c'est-à-dire une montmorillonite.

On a vu dans les chapitres précédents que, pour plusieurs raisons, notre choix s'est porté sur la montmorillonite provenant du gisement de Camp-Berteau * au MAROC. Le minerai, à l'état brut, contient environ 80 % de montmorillonite calcique, les autres 20 % étant constitués par des minéraux comme mica, quartz, gypse.

Il convenait donc d'isoler dans ce minerai la fraction constituée par le minéral argileux proprement dit, et ensuite de mettre ce minéral sous la forme ionique désirée. Ensuite, une fois ce minéral obtenu sous forme de poudre fine, il fallait réaliser les échantillons compactés dont l'hydratation allait être étudiée.

1° - Préparation et purification

Ces opérations ont été réalisées selon les cinq phases suivantes, par ordre chronologique :

- a) préparation d'une poudre fine à partir du minerai brut
- b) purification physique : séparation des minéraux indésirables
- c) fixation sur le minéral argileux du cation échangeable choisi
- d) séparation des composés solubles indésirables par électrodialyse
- e) dans la suspension ainsi obtenue, récupération de la phase solide et broyage pour obtenir une poudre.

(*) Gracieusement fournie par les Etablissements RYLOR et FRANCAISE DES GLYCERINES à qui nous adressons nos remerciements.

- a) L'argile brute de carrière se présente sous la forme de blocs irréguliers, assez friables. Il s'agit, par broyage, d'en faire une poudre. La granulométrie de cette poudre n'a pas été normalisée, en effet le choix d'une granulométrie interviendra dans la deuxième phase, par sédimentation de la suspension. On a seulement intérêt ici, pour une question de rendement, à opérer ce broyage aussi finement que possible. Après concassage manuel des plus gros blocs au mortier, ceci a été effectué à l'aide du broyeur réglable "Labor Mörser".
- b) La poudre ainsi obtenue comprend, nous l'avons vu, un certain nombre de composés minéraux insolubles indésirables. Ces impuretés étant de taille supérieure à plusieurs microns, (15), elles sédimentent plus rapidement que les particules d'argiles qui elles, restent en suspension ; nous avons réalisé la séparation sur ce principe, en siphonnant la suspension et en abandonnant le culot de sédimentation. L'opération peut être répétée autant de fois que nécessaire. Nous n'avons recueilli que les particules de diamètre équivalent inférieur à 2 microns, le diamètre équivalent d étant donné par la relation suivante, tirée de la loi de Stokes : (voir annexe)

$$d = 175 \left(\frac{\eta \cdot h}{(\gamma_k - \gamma_f) \cdot t} \right)^{1/2}$$

- où η = viscosité de la phase liquide, en poises
 h = hauteur de sédimentation
 γ_k = densité des particules
 γ_f = densité de la phase liquide
 t = temps de sédimentation, en minutes.

- c) Nous avons donc obtenu une suspension aussi pure que possible, au point de vue minéralogique, de montmorillonite calcaïque. Il reste à fixer sur cette montmorillonite un cation échangeable

choisi et à éliminer les électrolytes qui peuvent être présents dans la phase liquide de la suspension, de manière à récupérer par évaporation le minéral argileux aussi pur que possible.

- d) Pour fixer sur la montmorillonite le cation échangeable choisi, nous avons opéré selon la méthode recommandée par de nombreux auteurs, notamment VAN OLPHEN (2) :

- dans la suspension purifiée obtenue précédemment, on ajoute un sel suffisamment soluble du cation choisi pour obtenir une solution fortement concentrée (2 à 3 moles/litre par exemple). L'ensemble est agité fortement pendant deux heures, puis laissé au repos. L'argile sédimente, on élimine la phase aqueuse surnageant et on recommence une deuxième fois le traitement. On peut alors considérer que l'équilibre est atteint et que toutes les positions d'échange du minéral sont saturées par le cation choisi. En effet lors de la première opération les cations M fixés sur l'argile sont déplacés et passent en solution ; ils sont donc pratiquement tous éliminés avec la phase aqueuse et lors de la deuxième opération il n'y a plus en solution que les cations choisis qui seront donc les seuls à pouvoir se fixer sur l'argile ; il est complètement inutile de répéter une nouvelle fois l'opération. L'argile est alors mise sous forme homoionique connue.

- e) On est alors en possession d'une suspension d'argile dans un milieu aqueux contenant des quantités notables de sel dissous. Il convient donc d'éliminer cette dernière impureté.

On commence par lavage, en siphonnant sa partie supérieure constituée par la solution, l'argile sédimentant rapidement au fond du récipient tant que la concentration en sel est suffisante pour assurer la floculation. On remet le culot de sédimentation en suspension dans de l'eau distillée.

Au bout de deux ou trois opérations, la concentration en sel est notablement diminuée et l'argile reste en suspension. On termine alors la purification par électrodialyse contrôlée.

Dans ce but, la suspension d'argile est placée dans le compartiment central d'un électrodialyseur, (Fig. 10), séparée de deux autres compartiments par des parois semi-perméables. Ces deux compartiments latéraux sont remplis d'eau déminéralisée (obtenue par des résines échangeuses Prolabo, et de résistivité au moins égale à $5.10^5 \Omega / \text{cm}$). Par dialyse, les espèces ioniques en solution dans la phase aqueuse de la suspension vont passer, à travers les parois semi-perméables, dans les compartiments latéraux. Ce passage est accéléré par la présence dans ces compartiments, le long de la paroi semi-perméable, d'une anode et d'une cathode alimentées en courant continu, sous un faible ampérage.

L'opération est contrôlée par la mesure de la résistivité dans les compartiments centraux et latéraux.

La résistivité des compartiments latéraux diminue rapidement au cours du temps en raison du passage des ions en solution ; lorsqu'elle atteint environ la même valeur que dans le compartiment central, les compartiments latéraux sont vidangés et remplis avec de l'eau déminéralisée. L'opération est réalisée autant de fois que nécessaire.

Au contraire, dans le compartiment central, la résistivité, très faible au début de l'opération, augmente d'abord rapidement puis de plus en plus lentement. Nous avons arrêté l'opération lorsque la résistivité de la suspension a atteint $10.000 \Omega / \text{cm}$. Le pH, pour une suspension à 5 % de montmorillonite sodique (on écrira par la suite plus brièvement, Mt-Na ; le radical Mt-symbolisant le réseau de la montmorillonite auquel on accole le cation échangeable considéré. Il ne s'agit pas d'une formule stoechiométrique mais plutôt d'une abréviation ; on écrira de même Mt-Ca, Mt-H, etc...) est alors de 9,5 ; pour la

montmorillonite calcique, ou Mt-Ca à la même concentration, de 8,5 ; par contre pour une suspension de Mt H il est de 3 environ. On voit qu'en contrôlant ainsi le pH on élimine le risque de transformer Mt-Na ou Mt-Ca en Mt-H par électrodialyse trop poussée.

Dans ce même but et pour éviter de détruire même partiellement le réseau argileux, l'ampérage appliqué aux électrodes est maintenu très faible, de 8 à 20 mA.

- f) A partir de la suspension ainsi purifiée du minéral homoïonique, la phase solide est récupérée par séchage à l'étuve à 70°. Les paillettes ou agglomérats ainsi obtenus sont alors broyés le plus finement possible, de manière reproductible grâce au broyeur réglable cité plus haut. La poudre enfin obtenue est conservée sous dessiccateur.

2 - Confection des échantillons compactés

Nous avons choisi d'étudier des échantillons d'argile compactés à 1.000 kg/cm². En effet d'après G.N. de LAMBALLERIE (22), la courbe du gonflement par hydratation d'échantillons préalablement compactés, en fonction de la pression de compactage, atteint pratiquement son maximum pour cette valeur, et ne présente plus qu'une pente très faible.

Autrement dit cette valeur du compactage est intéressante pour les deux raisons suivantes :

- toutes choses égales par ailleurs, l'amplitude du gonflement qui accompagnera l'hydratation de l'échantillon ainsi préparé sera maximum.
- en raison de la pente très faible de la courbe représentant le gonflement en fonction du compactage préalable, la valeur de ce gonflement ne varie pratiquement pas pour un large domaine de pressions de compactage, ce qui diminue l'effet d'éventuelles imprécisions sur la détermination de cette pression.

En pratique, nous avons opéré à l'aide de l'appareillage (moule à pastillage et presse hydraulique) PAUL WEBER, STUGGART. Cet appareillage éprouvé (fig. 11) utilisé le plus souvent pour fabriquer des échantillons compacts pour l'étude des spectres infra-rouges, présente l'avantage sur un moule à compactage ordinaire de pouvoir être maintenu sous vide pendant l'opération. Ceci évite les occlusions d'air sous pression à l'intérieur de l'échantillon et permet d'obtenir une très faible porosité.

La pression est fournie par une presse hydraulique manuelle.

Nous avons opéré avec un moule de diamètre intérieur 30 mm, ce qui est la dimension des échantillons étudiés dans l'appareillage décrit ci-après. Nous avons trouvé qu'un poids de poudre de 7 g conduisait, sous 1.000 bars, à une épaisseur d'environ 5 mm pour l'échantillon, ce qui convenait pour l'étude à l'oedomètre. Tous les échantillons ont donc été confectionnés à partir d'un poids de poudre de 7 g. La compaction n'étant jamais instantanée, l'échantillon était laissé 4 heures sous presse à la pression de 1000 bars.

A N N E X E

Déduction, d'après la loi de STOKES, de la formule donnant le diamètre équivalent d'une particule d'après son temps de sédimentation.

D'après STOKES, la résistance opposée à une particule sphérique en mouvement a pour valeur :

$$(1) \quad R = 6 \pi \cdot \eta \cdot V \cdot r$$

avec η = viscosité du liquide dans lequel la particule se déplace

V = vitesse de la particule

r = rayon de la particule (système CGS).

En égalant cette résistance au poids de la particule, diminué de la poussée d'Archimède, il vient :

$$6 \pi \cdot \eta \cdot V \cdot r = \frac{4}{3} (\gamma_k - \gamma_f) \cdot g \cdot r^3$$

avec γ_k = densité de la particule

γ_f = densité du liquide de sédimentation

g = accélération de la pesanteur

ce qui donne une vitesse de sédimentation de :

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\gamma_k - \gamma_f)}{\eta} \cdot g \cdot r^2$$

d'où l'on peut extraire :

$$r = \left[\frac{9 \eta \cdot v}{2 \cdot g \cdot (\gamma_k - \gamma_f)} \right]^{1/2}$$

Si l'on remplace la vitesse de sédimentation V par la hauteur de sédimentation h divisée par le temps t , on a :

$$r = \left[\frac{9 \eta}{2 \cdot g \cdot (\rho_k - \rho_f)} \cdot \frac{h}{t} \right]^{1/2} \quad \text{avec } t \text{ en secondes.}$$

Pour l'étude granulométrique il est plus commode d'exprimer le diamètre d en μ , et t en minutes ; on obtient alors :

$$d_{\mu} = 175 \left[\frac{\eta}{(\rho_k - \rho_f)} \cdot \frac{h}{t_{\min}} \right]^{1/2}$$

B - LES MESURES1° - Gonflement sous contraintea) Principe

Un appareillage destiné à étudier le gonflement sous contrainte d'un échantillon doit réunir deux conditions fondamentales :

- permettre l'application d'une charge, ou pression extérieure, sur l'échantillon
- permettre les variations de teneur en eau de cet échantillon.

L'appareillage le plus couramment utilisé selon ce principe est l'oedomètre (fig. 12). Il est constitué par un cylindre métallique dans lequel l'échantillon est comprimé par l'intermédiaire d'un piston. Un disque poreux relié à des évents permet la circulation du liquide, chassé de l'échantillon ou aspiré par celui-ci. Les variations de volume sont déduites des déplacements du piston, suivies à l'aide d'un comparateur ; on peut également mesurer la force développée à l'aide d'une bague dynamométrique reliée au piston. C'est notamment l'appareillage utilisé par BARDON (29), et par beaucoup d'auteurs citant des pressions de gonflement d'argiles, (30).

Cet appareillage, très utilisé en raison de sa simplicité et de son prix de revient peu élevé, présente cependant quelques inconvénients :

- il introduit une erreur systématique dans les résultats, du fait du frottement latéral de l'échantillon sur les parois métalliques.
- la contrainte imposée et le gonflement mesuré sont anisotropes et unidirectionnels.
- le volume de l'échantillon et la pression supportée varient simultanément, ce qui ne permet pas de mesurer un volume de gonflement à pression constante.

Pour pallier ces divers inconvénients G.N. de LAMBALLERIE (22) a mis au point un oedomètre à parois latérales flexibles permettant des mesures à pression constante. C'est de cet appareillage que nous nous sommes inspirés pour réaliser cette partie de notre étude.

Pour éviter l'erreur due aux frottements latéraux, l'appareil réalisé comporte une paroi latérale flexible, en caoutchouc. La pression étant transmise non plus par l'intermédiaire d'un piston mais par un fluide hydraulique dans lequel baigne la cellule de mesure, la contrainte imposée et la pression de gonflement sont tridimensionnels. Grâce à un système "palpeur" de pression, celle-ci peut être maintenue constante durant le gonflement à l'aide d'un servo-pompe. Enfin la conception de la cellule de gonflement est telle que la mesure du poids et de la teneur en eau de l'échantillon après le gonflement est facile. En effet, l'échantillon, après la mesure, peut être aisément récupéré et pesé, ce qui n'est pas le cas pour un oedomètre classique.

b) Appareillage réalisé

X) Description

1. Cellule de gonflement Fig.13

Elle comprend :

- une partie fixe, vissée sur le bâti de l'appareil, constituée par une cuve en acier d'épaisseur calculée pour pouvoir supporter des pressions d'épreuve de 900 bars et percée de deux orifices qui permettent de la relier par des canalisations aux autres parties de l'appareillage.

- une partie mobile, ou porte-échantillon, qui vient se visser sur la partie supérieure de cette cuve, un joint torique assurant l'étanchéité. Ce porte-échantillon comprend principalement un

cylindre creux, à l'extrémité duquel vient se fixer la membrane souple renfermant le disque poreux (en métal fritté) de diffusion d'eau, l'échantillon d'argile et un disque métallique de même diamètre, le tout sous forme de disques de 30 mm de diamètre. La membrane est rattachée à deux gorges, l'une sur le cylindre creux, l'autre sur le disque métallique. L'ensemble est donc étanche et baignera dans le circuit d'huile qui remplit la cuve. La partie creuse du cylindre servira à l'arrivée d'eau grâce à une canalisation coaxiale, l'eau arrivant sur le diffuseur en métal fritté. Un deuxième branchement sur la partie creuse du cylindre permettra également d'y faire le vide pour accélérer l'arrivée d'eau.

2. "Palpeur" de pression

Un orifice, percé au fond de la cellule de gonflement, la met en communication avec un tube en U rempli de mercure. L'autre extrémité de ce tube aboutit dans une cellule appelée contacteur. Dans cette cellule (fig. 14), légèrement au-dessus du niveau d'équilibre du mercure est fixée une électrode, isolée de la masse de l'appareillage. Entre cette électrode et la masse de l'appareillage, donc aussi le mercure, est établie une différence de potentiel de 6 V ; si donc le mercure est refoulé vers le contacteur par une augmentation de pression dans la cellule de gonflement, il vient toucher cette électrode et un contact s'établit qui met en route, par l'intermédiaire de relais 6 V - 220 V, une pompe automatique actionnée par un micromoteur SAPMI.

3. Pompe automatique (fig. 14)

Elle est constituée par un piston coulissant dans un cylindre relié au circuit de pression

ainsi que l'indique le schéma de principe. Ce piston, soigneusement calibré, est solidaire d'une vis sans fin commandée par le micromoteur. Chaque déplacement latéral du piston correspond donc à une variation du volume dans le circuit de pression, si l'on considère que l'on reste pratiquement à pression constante. Ce sont les déplacements du piston qui sont enregistrés et traduits en volume.

4. Circuit de pression - Thermostatisation

Comme on le voit sur la figure 14, les trois organes principaux décrits plus haut sont reliés par un système de tubes et de vannes, dont le fonctionnement sera décrit au paragraphe suivant.

L'ensemble de l'appareillage est relié grâce à la vanne V₃ à une pompe volumétrique ou manuelle permettant le remplissage et la mise en pression initiale. Cette pression est suivie sur un manomètre Bourdon, choisi selon la pression utilisée parmi les 3 montés sur l'appareil :

0 - 1000 bars, 0 - 400 0 - 60

Toutes les parties de l'appareillage supportant la pression ont été conçues pour pouvoir résister à une pression d'épreuve de 900 bars, donc pour travailler à des pressions allant jusqu'à 600 bars.

L'ensemble du circuit de pression, sauf les manomètres et la pompe manuelle, est placé dans un bain d'huile, dont la température est régulée par des résistances chauffantes commandées par un Pyrectron SECASI.

(8) Fonctionnement : Description d'une mesure

Le porte-échantillon étant séparé de l'appareil, on y ajuste la membrane en caoutchouc dans laquelle on place, dans l'ordre :

- la rondelle perforée d'arrivée d'eau
- le disque poreux de diffusion
- la pastille d'argile compactée comme il a été décrit plus haut
- le disque métallique terminal, la membrane étant serrée dans la gorge de celui-ci.

On visse alors le porte-échantillon dans la cellule ; l'ensemble du circuit d'huile est donc isolé de l'extérieur. Toutes les vannes étant alors ouvertes, on place l'ensemble à la pression choisie à l'aide de la pompe manuelle ; on laisse au repos 1/2 heure pour stabiliser cette pression ; en effet des bulles d'air dissoutes peuvent faire varier légèrement la pression au début. On place alors la pompe automatique en position "avance maximum".

Ensuite à l'aide des vannes V₁ et V₂ et de la pompe manuelle on s'assure que le contacteur électrique fonctionne bien à la moindre augmentation de pression dans la cellule de gonflement ; V₃ est alors définitivement fermée, isolant la pompe manuelle. V₂ est aussi fermée, ce qui fait que la cellule et le contacteur ne sont plus reliés que par le tube en U. (Tout gonflement de l'argile se traduira donc par l'établissement du contact et la mise en route de la pompe automatique, qui, en augmentant le volume disponible du côté de la cellule, va réduire la pression ; par suite le mercure va redescendre dans le tube et le courant se coupe. On considèrera que

l'augmentation de volume due à la pompe, qui a été enregistrée, est équivalente à l'augmentation de volume due au gonflement de l'argile, puisque l'on a repris la même position d'équilibre à la même pression).

On fait alors le vide au-dessus de l'échantillon à l'aide du raccord prévu à cet effet ; ensuite il ne reste plus qu'à laisser la solution choisie pénétrer dans le porte-échantillon et l'expérience commence. On enclenche le moteur de l'enregistreur et on note le temps.

Nous avons remarqué que pendant 24 heures le gonflement se produit, avec une allure asymptotique en fonction du temps (fig. 15). Au bout de 24 heures le gonflement est pratiquement terminé, bien que l'allure du phénomène dépende de la concentration du liquide d'imbibition. Aussi nous avons choisi d'arrêter tous les essais au bout de 24 heures et de considérer la valeur obtenue au bout de cette période de temps comme volume final de gonflement.

Au bout de 24 heures, la pression du circuit d'huile est ramenée à pression atmosphérique et le porte-échantillon est dévissé ; l'échantillon d'argile gonflée est récupéré, son volume mesuré approximativement dans un but de contrôle de la mesure enregistrée, et sa teneur en eau est déterminée par pesée avant et après séchage à 105° C.

2° - Gonflement sous pression homogène

a) Principe

L'un des tests les plus simples utilisés pour déterminer la qualité d'une bentonite (nom donné commercialement à une argile à base de montmorillonite) est de mesurer la hauteur occupée par un certain poids d'argile dispersée dans de l'eau ; l'argile gonfle, se rassemble par sédimentation au fond du récipient et occupe un certain volume, caractéristique de l'argile en question. On constate également que ce volume est fonction de la concentration en sel de la solution dans laquelle est dispersée l'argile.

Par analogie avec cette expérience très simple effectuée sur de l'argile en poudre, nous avons pensé à effectuer la même opération en partant des échantillons de montmorillonite compactée. Nous avons opéré de la façon suivante :

- l'échantillon compacté est un cylindre de 30 mm environ de diamètre ; il est placé au fond d'une éprouvette graduée, d'un diamètre légèrement supérieur, puis on verse par-dessus la solution choisie en excès suffisant. L'échantillon augmente alors de volume, plus ou moins rapidement *, et occupe finalement à l'intérieur de la solution un certain volume facilement mesurable.

Ce processus expérimental peut paraître rudimentaire ; cependant nous en avons tiré des observations intéressantes. En effet si on considère que le volume final mesuré est celui de l'argile hydratée, on peut en tirer la valeur du poids d'eau absorbé par gramme d'argile sèche, c'est-à-dire la teneur en eau e définie plus haut. Nous avons donc étudié les variations de e en fonction de la concentration de la solution, et nous avons pu constater

* - L'allure du phénomène dépend essentiellement de la concentration de la solution ; pour de très fortes concentrations le volume final est atteint presque instantanément ; par contre pour les faibles concentrations ou l'eau pure le phénomène se poursuit pendant plusieurs heures ou même quelques jours. Nous avons observé certaines expériences pendant 1 mois pour être sûr d'avoir atteint l'équilibre.

que les courbes obtenues présentaient la même allure et étaient même quantitativement très comparables, à celles obtenues par ROWELL, (31), par une technique toute différente (voir chapitre 4, Résultats).

Il nous a donc paru que cette méthode d'étude était intéressante, et donnait des résultats significatifs et nous avons eu l'idée d'étudier le phénomène en pression, pour pouvoir compléter ainsi l'étude du gonflement sous contrainte. Pour cela, nous avons mis au point un appareillage original, décrit ci-après.

b) Appareillage réalisé (Fig. 16)

1. Description

Il se compose principalement d'un tube en verre épais, pouvant résister à des pressions allant jusqu'à 100 bars. Ce tube remplit la fonction de l'éprouvette dans l'expérience décrite précédemment, à pression atmosphérique. Les deux extrémités de ce tube s'adaptent à des raccords métalliques cylindriques, munis à l'intérieur de gorges dans lesquelles des joints toriques assurent l'étanchéité entre le verre et le métal. Les deux raccords sont maintenus par un manchon cylindrique fileté aux deux bouts, dans lequel ils sont vissés ; ce manchon comporte une lumière longitudinale qui permet de voir le tube et son contenu. Le raccord inférieur est percé en son centre d'un orifice fileté qui permet de le raccorder à une canalisation métallique. Le raccord supérieur, lui, comporte un orifice latéral permettant le remplissage par une solution, et un orifice central relié à une vanne faisant office de purge, pour évacuer l'air contenu dans le tube lors du remplissage, et conduisant également à un manomètre indiquant la pression qui règne dans le tube.

L'orifice latéral est relié par une canalisation métallique (fig. 17) à une cellule tampon, contenant la solution choisie, poussée par du mercure venant d'une pompe volumétrique manuelle. Cette pompe est également reliée à l'orifice inférieur du raccord métallique.

La cellule tampon et un ensemble de 6 tubes identiques fixés sur un châssis sont placés à l'intérieur d'une enceinte thermostatée (étuve SECASI) (fig. 17). Les tubes sont disposés de telle façon que l'on puisse tous les viser à l'aide d'un cathétomètre à travers la porte vitrée de l'étuve.

2.Fonctionnement

Les tubes restant fixés sur leur châssis, on enlève le raccord supérieur ; à l'aide de la pompe manuelle, on introduit alors une certaine quantité de mercure par l'extrémité inférieure du tube, jusqu'à ce que le niveau devienne visible de l'extérieur et qu'il soit possible de le viser dans le cathétomètre. La vanne inférieure est alors fermée, le niveau de mercure ne variera plus. On introduit alors par l'extrémité supérieure du tube l'échantillon d'argile compactée, qui est cylindrique et d'un diamètre légèrement inférieur à celui du tube. Cet échantillon vient donc flotter sur le mercure. Le raccord supérieur est alors mis en place et les canalisations raccordées. A l'aide de la pompe manuelle, on pousse alors le mercure contenu dans la cellule tampon qui pousse à son tour la solution dans les tubes, la vanne de purge étant ouverte.

Lorsque le tube est plein et que la solution commence à s'écouler par la purge, celle-ci est fermée ; en continuant à injecter du mercure dans la cellule tampon on fait monter la pression à la valeur choisie. Le tube est alors isolé.

En visant à l'aide du cathétomètre le niveau du mercure dans le tube, puis le niveau supérieur atteint par l'échantillon d'argile, et connaissant le diamètre du tube, on pourra donc calculer le volume de l'échantillon et suivre ses variations à l'intérieur d'une solution choisie et sous la pression voulue.

Il faut noter que le gonflement de l'échantillon d'argile à l'intérieur de la solution ne fait pratiquement pas varier le volume total ; en effet on a observé que la pression restait

constante, au cours du gonflement, à la valeur fixée au début au moins dans les limites de sensibilité du manomètre. On obtient donc dans cette expérience également, un volume de gonflement à pression constante.

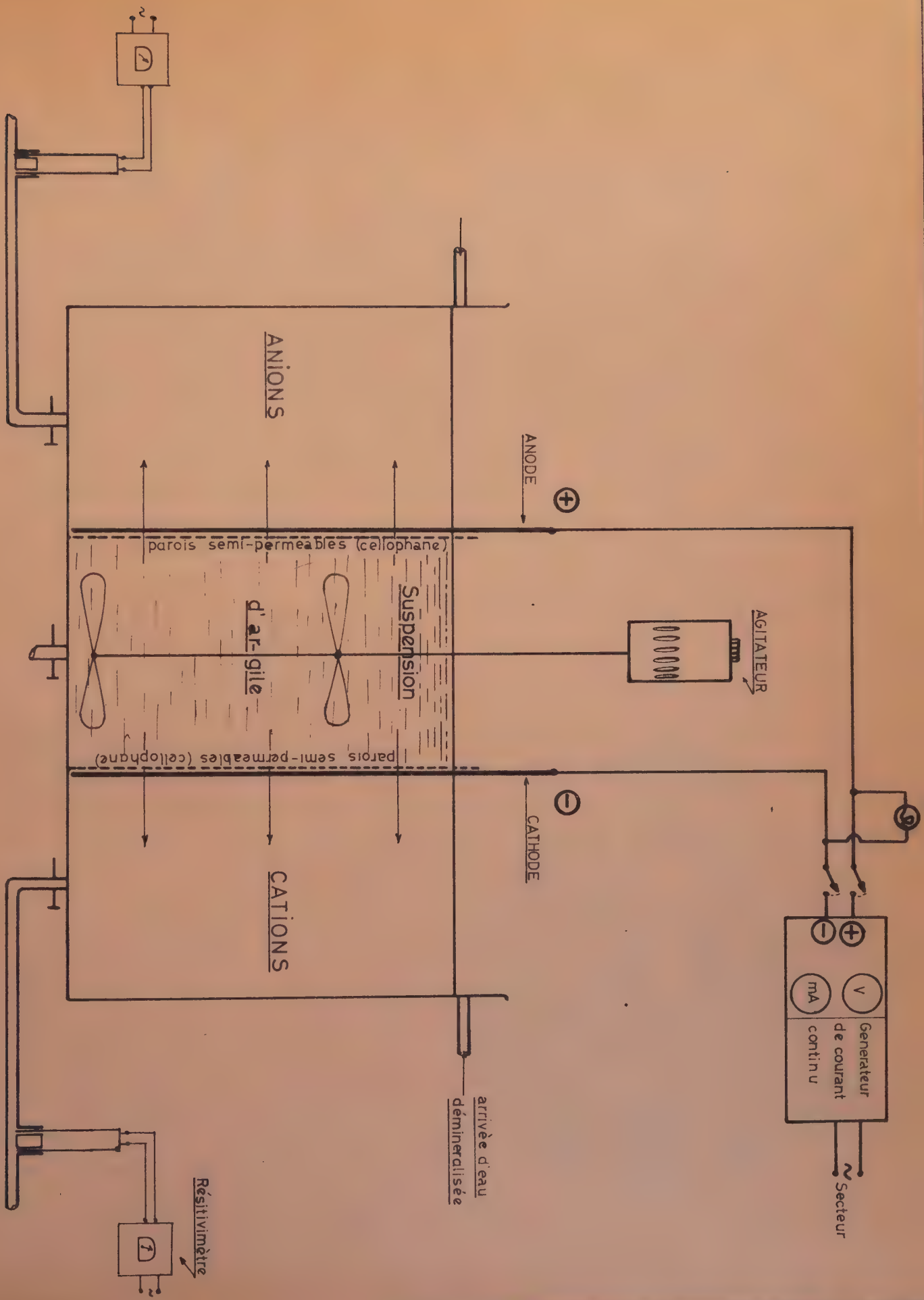
3. Critique de la précision

Le tube en verre, de diamètre extérieur 26 mm et intérieur 16 mm est donné avec une tolérance de 1 mm pour le diamètre inférieur. Pour éviter cette incertitude dans le calcul du volume nous avons été amenés à la calibrer au moyen de la pompe volumétrique à mercure. Pour cela, à partir d'un niveau choisi pour 0 sur le cathétomètre, on a injecté des quantités connues de mercure grâce à la pompe, et on a noté les hauteurs correspondantes. La plus petite graduation de la pompe correspond à 5 mm³.

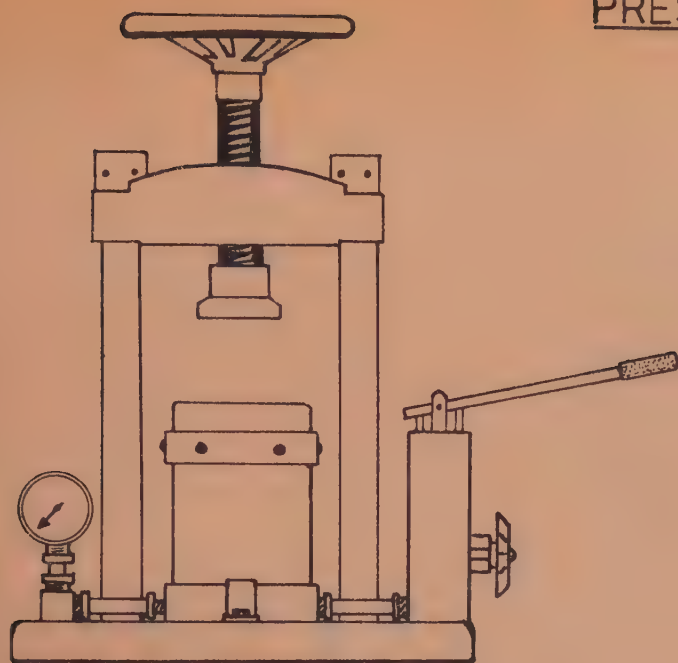
L'autre cause d'imprécision dans cette mesure est la lecture de la hauteur de l'échantillon gonflé, c'est-à-dire de l'interface eau-argile. Très net lorsque les solutions utilisées sont concentrées, il a tendance à devenir plus diffus pour certaines concentrations ; cependant, dans le pire des cas, nous avons toujours pu mesurer cette hauteur à 0,5 mm près, donc connaître le volume à 0,1 cm³ près. Comme les volumes atteints sont toujours supérieurs à 2 cm³, cela nous conduit à une erreur relative toujours inférieure à 5 %, et dans la plupart des mesures de 1 à 2 %.

FIG. 10

Schéma de l'ELECTRODYALYSEUR



PRESSE HYDRAULIQUE A MAIN



MOULE DE PASTILLAGE

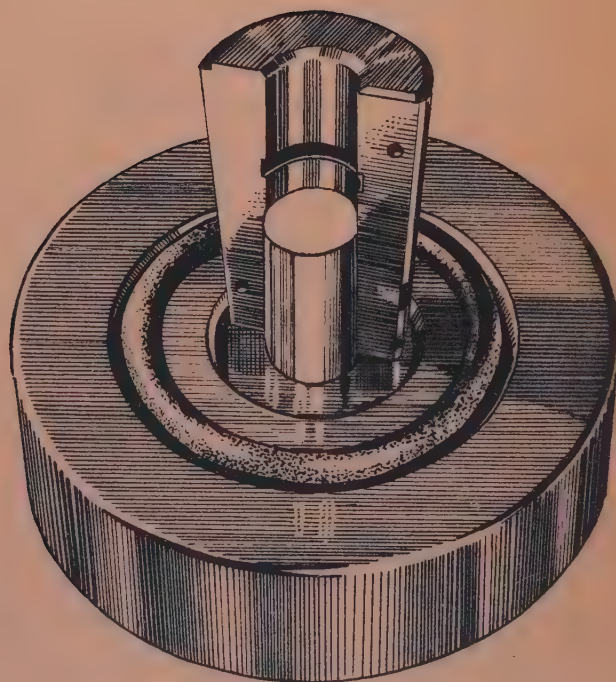


Schéma de principe
de
l'œdomètre

FIG. 12

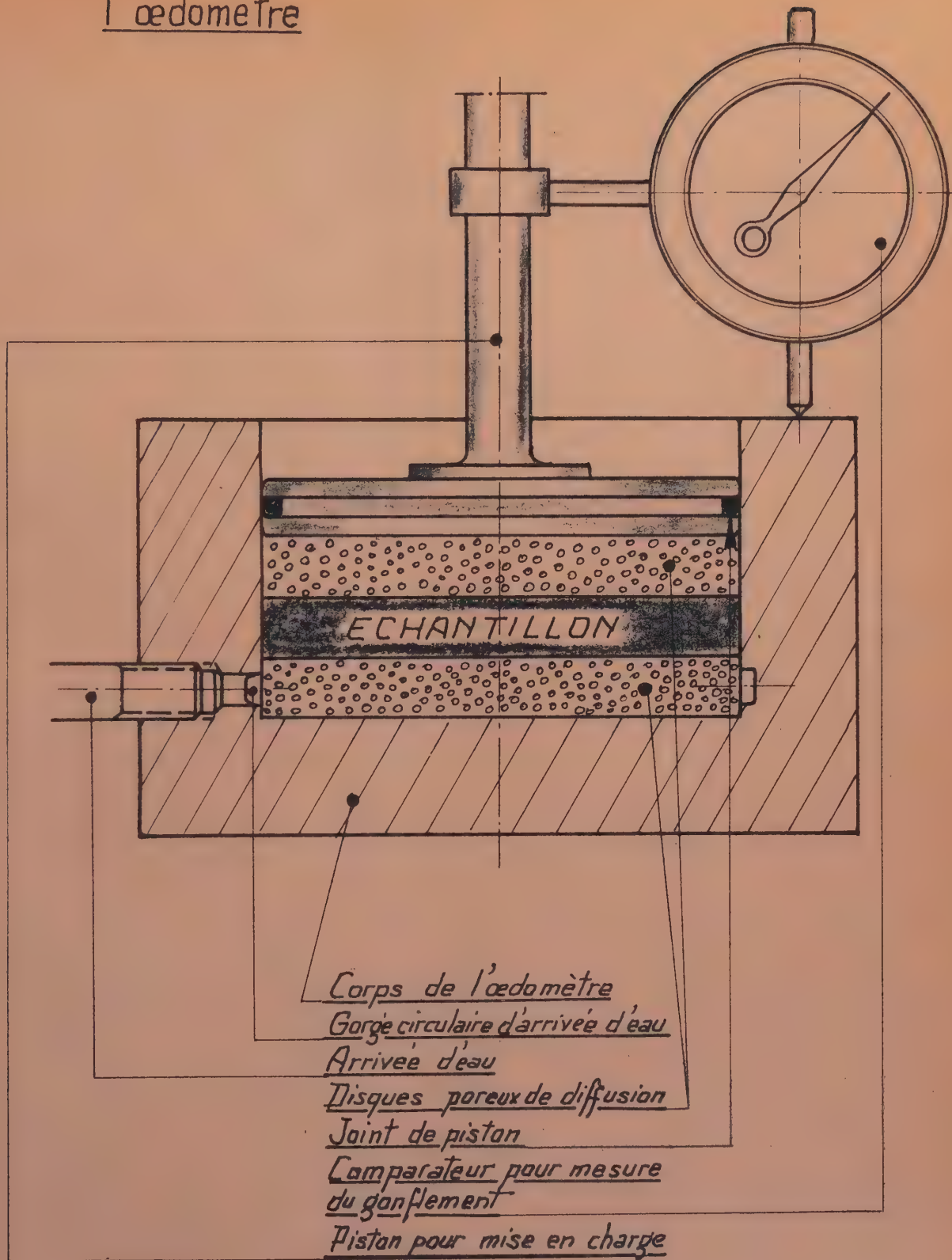
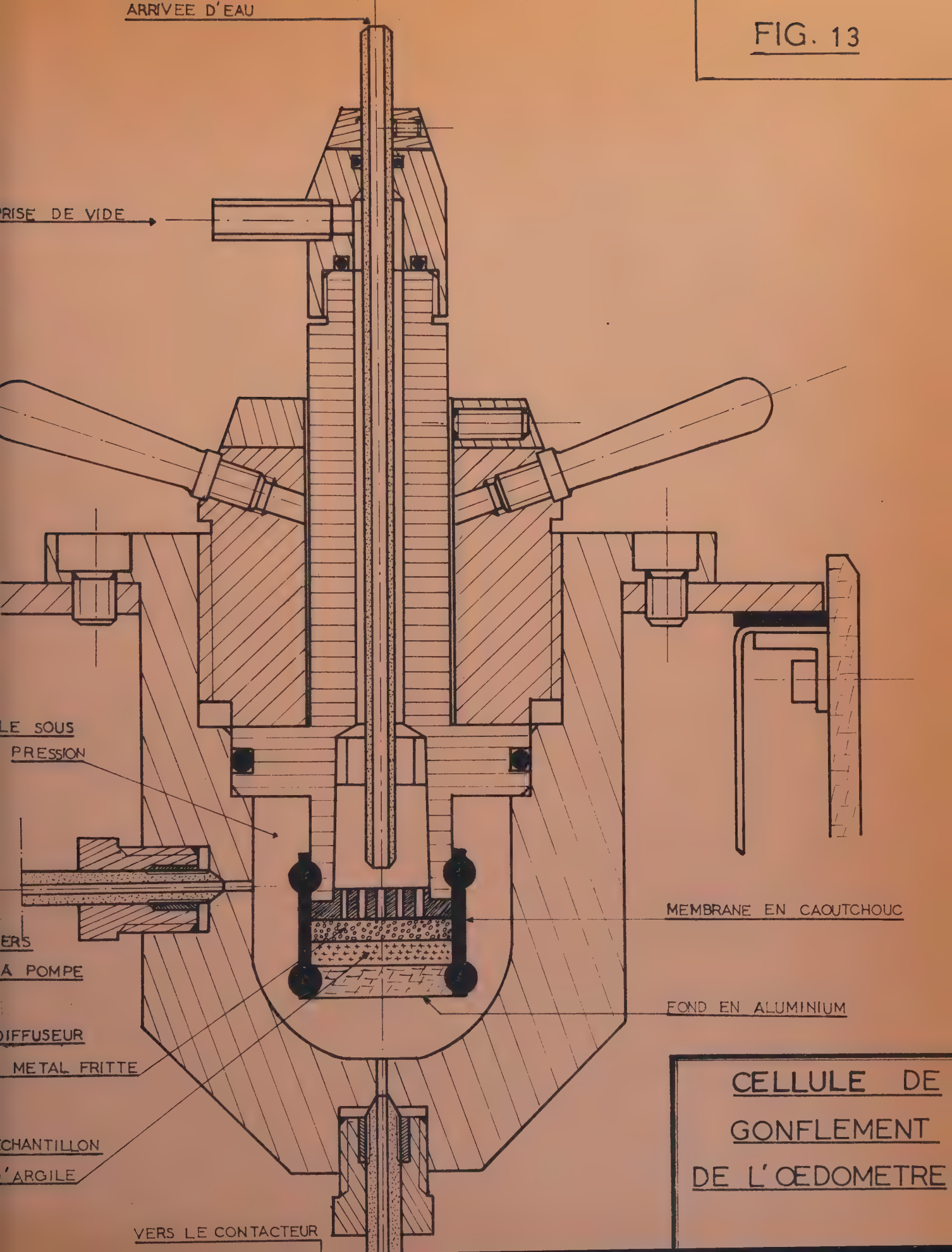
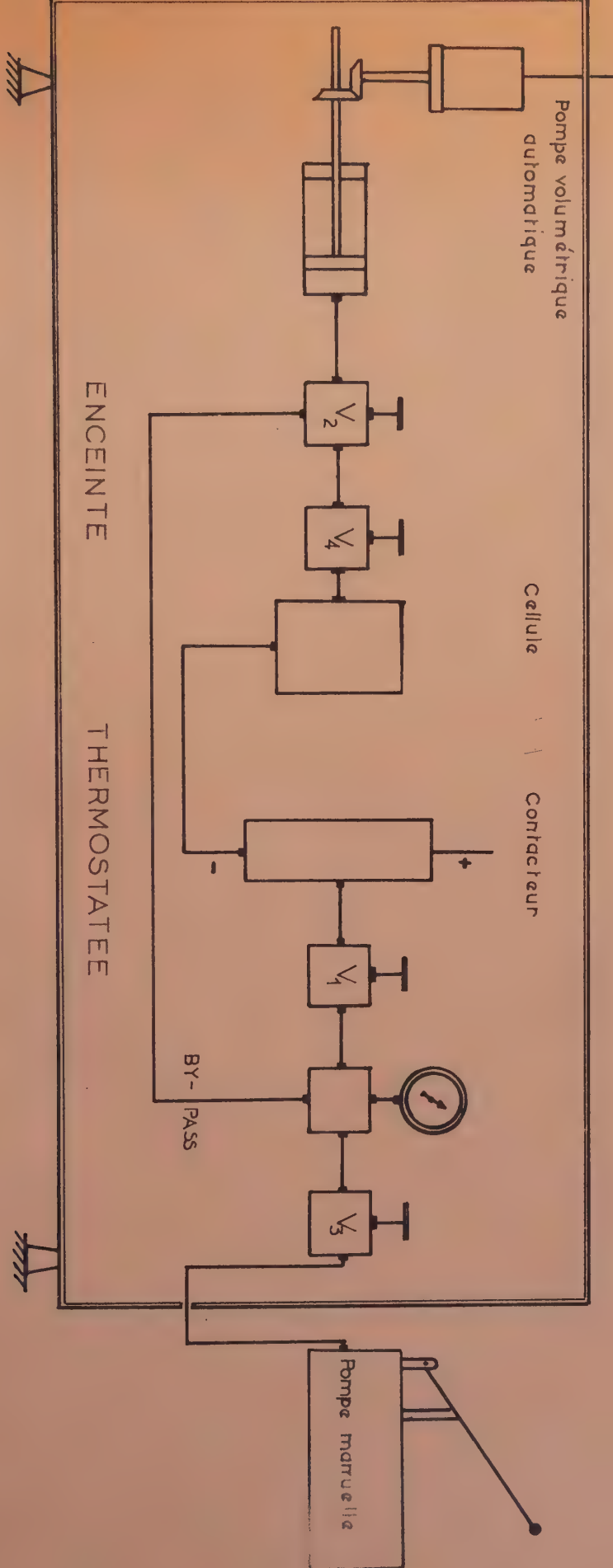


FIG. 13



OEDOMETRE AUTOMATIQUE

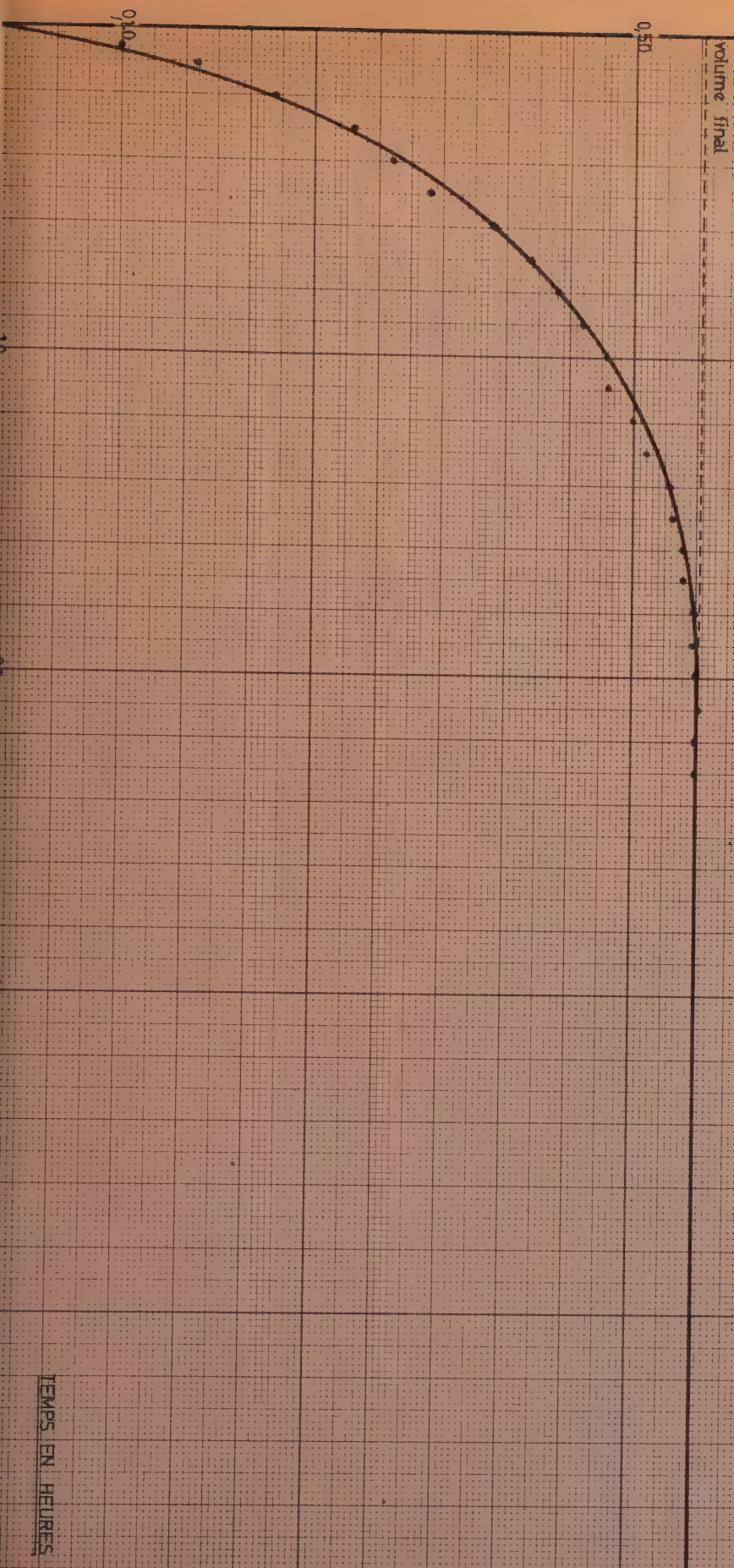
SCHEMA DE PRINCIPE



GONFLEMENT BRUT
dv en cm³

ALLURE D'UNE COURBE DE GONFLEMENT A L'CEDOMETRE

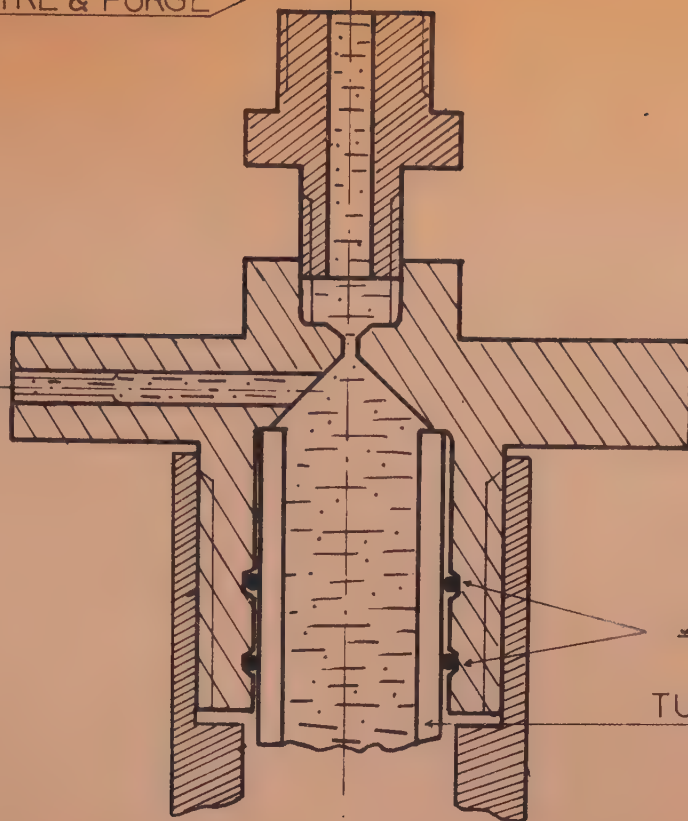
FIG: 15



vers MANOMETRE & PURGE

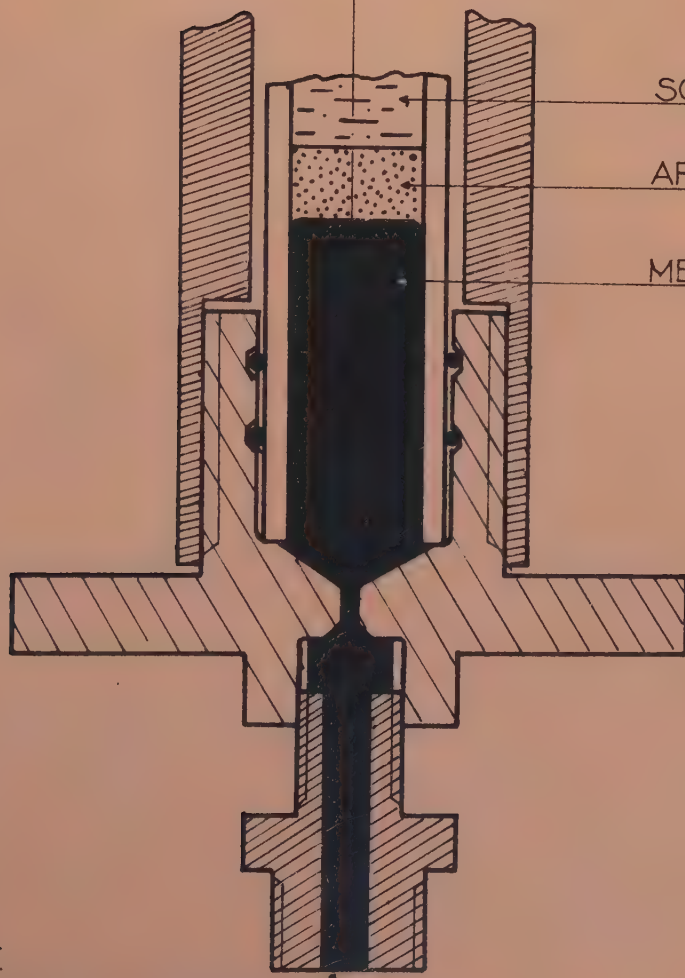
FIG. 16

arrivée SOLUTION



JOINTS TORIQUES

TUBE de VERRE



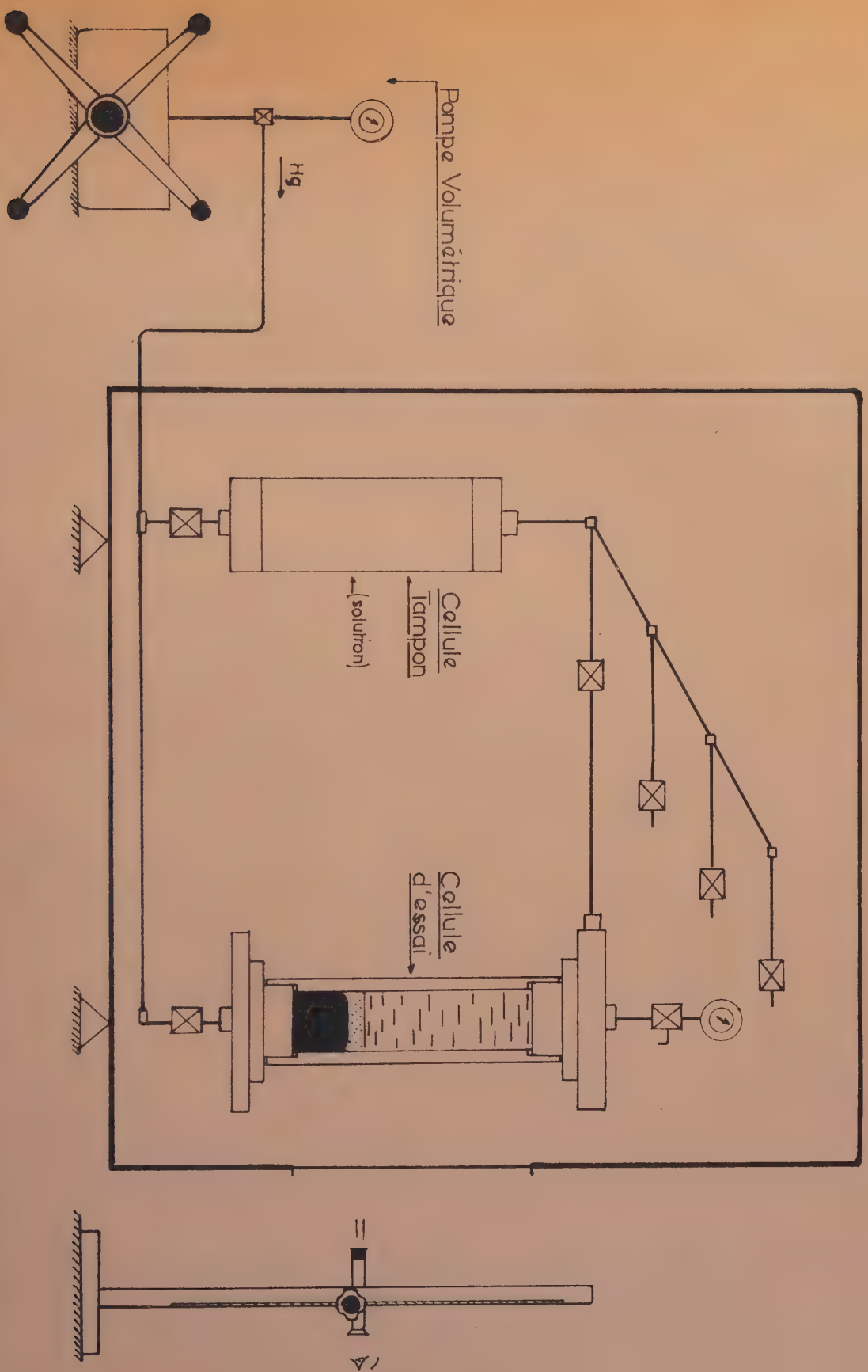
SOLUTION

ARGILE

MERCURE

arrivée MERCURE

Enceinte Thermostatée



"CHAPITRE QUATRIEME" - RESULTATS OBTENUS

CHAPITRE QUATRIEME

A l'aide des appareillages décrits au chapitre précédent, nous avons procédé à des séries d'expériences et obtenu un certain nombre de résultats. Ce sont ces résultats que nous allons présenter maintenant. Comme nous ne pouvions étudier toutes les formes ioniques possibles de la montmorillonite, ni toutes les solutions d'électrolyte pour les hydrater, nous avons opéré un choix que nous allons tout d'abord essayer de justifier, ainsi que le choix des variables.

Ensuite nous examinerons, dans les deux cas du gonflement sous contrainte et du gonflement sous pression homogène, l'influence de la pression et l'influence de l'électrolyte contenu dans la solution d'hydratation.

A - PRESENTATION DES RESULTATS1° - Choix des cations échangeables fixés sur la montmorillonite

La plupart des montmorillonites naturelles sont sous forme calcique, comme la montmorillonite provenant du gisement de CAMP-BERTEAU. On les rencontre aussi quelquefois sous forme sodique, comme dans le gisement de FORT-BENTON, dans le WYOMING. Les formes calciques et sodiques de ce minéral étant de loin les plus fréquentes, ce sont elles que nous avons choisi d'étudier, en vue d'une application aussi directe que possible aux phénomènes naturels.

En outre leur préparation, telle que nous l'avons décrite au chapitre précédent, nécessite un minimum de traitements chimiques susceptibles de modifier le matériau de départ. Il s'agit simplement de la mise en suspension dans une solution concentrée d'un sel neutre, ce qui n'aura donc aucune action sur le réseau cristallin lui-même.

On obtient alors, une montmorillonite, sodique ou calcique, selon le cas, aussi pure et aussi reproductible que possible, donc identique au matériau que de nombreux auteurs ont déjà étudié dans d'autres conditions et dont on pourra, par conséquent, utiliser les résultats pour des comparaisons.

Il n'en est pas exactement de même en ce qui concerne la montmorillonite hydrogène (Mt-H). En effet cette espèce est obtenue théoriquement lorsque le cation échangeable est remplacé par des protons, mais les méthodes de préparation nécessaires, soit mise en suspension dans une solution d'acide, soit électrodialyse assez poussée, comportent des risques d'attaque du réseau de silicate. Le produit obtenu peut donc varier notablement dans sa composition selon le mode de préparation, et, en outre, comme l'ont signalé de nombreux auteurs, avec le vieillissement (MANTIN, GLAESER et MERING, (33), DAVIS, TURNER et WHITTIG, (34), entre autres).

D'autre part, l'étude du gonflement de Mt-H, en fonction de la concentration en électrolyte de la phase aqueuse, n'était peut-être pas aussi intéressante que dans le cas des autres montmorillonites. En effet, si on étudie Mt-H en fonction d'un cation M en solution, ce cation va remplacer

les protons fixés sur l'argile et on retombe sur le cas de Mt-M. Il serait intéressant d'étudier Mt-H en fonction de la concentration de protons dans la solution, donc en fonction de quantités croissantes d'acide. Malheureusement, là encore, on est très vite limité : dès que l'on atteint une concentration notable d'acide, le réseau cristallin risque d'être attaqué et partiellement solubilisé, ce qui modifie complètement le matériau de départ que nous voulons étudier.

Pour ces raisons, nous nous sommes limités à donner des résultats concernant le gonflement sous contrainte de Mt-H, hydratée par de l'eau distillée pour en connaître la valeur par rapport à celles des formes calciques et sodiques dans les mêmes conditions (fig. 41).

2° - Choix des solutions d'électrolytes utilisées pour l'hydratation

Pour le même genre de raisons et toujours dans le but de pouvoir relier nos résultats aussi directement que possible aux phénomènes naturels, nous avons choisi les cations sodium et calcium. Pour l'étude de l'influence du cation et pour éliminer autant que possible les variations dues à l'anion, nous avons opéré avec les chlorures de ces deux cations, qui présentent en outre l'avantage d'être très solubles.

L'influence de l'anion a été étudiée en utilisant des solutions de Cl Na , $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ et OH Na .

3° - Choix des variables

Nous avons pour but d'étudier le gonflement d'échantillons de montmorillonite compactée, donc des variations de volumes. Pour pouvoir relier ces résultats entre eux, il fallait rapporter chaque gonflement particulier à une même quantité de produit de départ, soit à l'unité de volume soit à l'unité de poids.

Certains auteurs utilisent la première manière, et prennent comme paramètre la valeur $\frac{\Delta V}{V_0}$, qui offre l'avantage d'être homogène et de pouvoir s'exprimer en pourcents. Cependant, le paramètre obtenu dépendant de V_0 , va dépendre aussi de la porosité de l'échantillon compacté, qui n'est pas forcément la même pour deux argiles différentes, par exemple Mt-Na et Mt-Ca.

C'est ce qui explique que nous ayons préféré considérer la valeur $\frac{\Delta V}{P_s}$, c'est-à-dire la variation de volume rapportée au poids d'argile sèche de l'échantillon, valeur que nous avons notée dv et qui s'exprime en cm^3 par gramme.

De plus cette variable se rattache facilement à la densité apparente, que nous avons définie au deuxième chapitre ; en effet $d_a = \frac{P_s}{V}$.

Si d_{a_i} et V_i sont les valeurs initiales avant gonflement et d_{a_f} et V_f les valeurs après gonflement,

on a
$$dv = \frac{V_f - V_i}{P_s} = \frac{1}{d_{a_f}} - \frac{1}{d_{a_i}}$$

Donc, connaissant la densité apparente initiale de l'échantillon et la valeur de dv on pourra calculer facilement la densité apparente finale.

Pour les résultats de gonflement sous contrainte, nous avons porté les valeurs de dv en fonction de la pression de gonflement, c'est-à-dire de la contrainte constante imposée à l'échantillon durant son gonflement (fig. 18 et 19).

Pour les résultats de gonflement sous pression homogène au contraire, les valeurs de dv sont portées en fonction de la concentration en électrolyte dans la phase aqueuse. Chaque courbe est isobare à la pression indiquée (fig. 20 à 35). Pour mettre en évidence l'influence de la pression nous avons repris ces résultats en portant cette fois dv en fonction de la pression : ce sont les courbes 36 à 39.

Enfin la courbe 40 montre l'influence de l'anion (OH^-) sur le gonflement sous pression homogène, et la figure 41 la valeur du gonflement de la montmorillonite hydrogène par rapport aux montmorillonites Na et Ca.

B - DISCUSSION1° - Caractéristiques de l'échantillon compacté avant gonflement

Pour interpréter les résultats que nous avons obtenus, il convient d'examiner, à la lumière des chapitres I et II, la structure de l'échantillon de montmorillonite compactée qui a été utilisé pour nos expériences.

Nous avons vu qu'à l'échelle moléculaire les feuillets élémentaires de la montmorillonite sont arrangés en empilement parallèles, séparés entre eux par la distance d_{001} . A l'échelle macroscopique, ceci n'est valable que dans l'étendue d'un certain domaine, qui constitue ce que l'on a l'habitude d'appeler une particule (si l'argile est en suspension dans l'eau, ces domaines sont les micelles). Ces particules contiennent donc un certain nombre fini de feuillets élémentaires, et forment en quelque sorte un monocristal de montmorillonite. Entre elles, ces particules sont dans un ordre quelconque, dans le cas d'une poudre par exemple.

Pour un échantillon d'argile de poids P et de volume apparent V , on pourra donc définir un volume des domaines V_d , et un volume vide entre les domaines que nous appellerons volume des lacunes V_l (pour éviter la confusion avec le "volume des vides" défini au chapitre II).

$$\text{On a évidemment } V = V_d + V_l$$

Le volume des domaines est constitué par le volume des feuillets, donc de l'argile sèche ($V_s = \frac{P_s}{d_s}$) plus le volume compris entre les feuillets, qui s'écrit :

$$\left[\frac{1}{2} \cdot S \cdot P \cdot (d_{001} - \epsilon) \cdot 10^{-8} \right] \text{ cm}^3$$

avec : S = surface spécifique de l'argile, $7,34 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ dans notre cas

d_{001} = espacement de base, variable selon l'hydratation

ϵ = épaisseur du feuillet, soit $6,60 \text{ \AA}$ (chapitre I)

La porosité totale de cet échantillon est donc :

$$p = \frac{\text{volume des vides}}{\text{volume d'argile sèche}} = \frac{1}{V_S} \cdot \left[V_1 + (3,67 \cdot P \cdot (d_{001} - 6,60)) \cdot 10^{-2} \right]$$

On peut alors, connaissant V_S et faisant une hypothèse sur d_{001} , calculer la caractéristique V_1 pour les échantillons compactés, ce qui sera très utile pour interpréter les résultats de gonflement obtenus.

Prenons par exemple le cas de la montmorillonite sodique, qui a une teneur en eau initiale $e = 0,10$ pour les conditions dans lesquelles nous l'avons préparée.

Pour un poids total $P = 7,000$ g, le compactage conduit à un échantillon de volume apparent $3,80 \text{ cm}^3$. Nous ramènerons toutes les valeurs calculées à 1 g d'argile.

Donc $V = 0,543 \text{ cm}^3$ pour $P = 1,000$ g, comme $e = 0,10$

$$P_S = 0,909 \quad \text{et} \quad V_S = \frac{P_S}{d_S} = 0,222$$

$$\text{et} \quad P_e = V_e = 0,091$$

(Précisons que d_S ici est la densité théorique du réseau de silicate, obtenue en divisant le poids de la maille unité, $\frac{750}{0,602 \cdot 10^{23}}$ g, par son volume $(5,15 \times 8,9 \times 6,6 \cdot 10^{-24}) \text{ cm}^3$ (Chap. I).

On obtient alors $d_S = 4,098$ pour Mt-Ca,

4,084 pour Mt-Na

et 4,074 pour Mt-H

Ces valeurs sont très différentes de la densité apparente obtenue expérimentalement au picnomètre, qui elle peut varier de 2,3 à 2,5 selon le cas).

On peut alors calculer le volume total des vides

$$(V - V_S) = V_1 + \left[3,67 (d_{001} - 6,60) \cdot 10^{-2} \right] = 0,321 \text{ cm}^3$$

En faisant maintenant l'hypothèse que $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$ (espacement le plus courant pour Mt-Na dans les conditions normales d'humidité, voir chapitre I, 3°), on obtient $V_1 = 0,105 \text{ cm}^3$.

L'échantillon de Mt-Na compactée à 1.000 kg/cm^2 est donc caractérisé par les valeurs suivantes :

- pour un poids total de 1,000 g :
 - poids d'eau $P_e = 0,091$
 - poids d'argile sèche $P_s = 0,909$ d'où $e = 0,10$
 - volume total $V = 0,543 \text{ cm}^3$
 - volume d'argile sèche $V_s = 0,222 \text{ cm}^3$
 - volume des vides entre les particules $V_1 = 0,105 \text{ cm}^3$
 - volume entre les feuillets $= 0,216 \text{ cm}^3$

On calculerait de même pour Mt-Ca =

$$P_e = 0,091 \qquad P_s = 0,909 \qquad e = 0,10$$

$$\text{mais } V = 0,557 \text{ cm}^3, \quad V_s = 0,222 \quad \text{et } V_e = 0,091$$

$$\text{et enfin } V_1 = 0,119$$

2° - Résultats de gonflement sous contrainte

a) Allure générale des courbes : influence de la pression

La figure 18 représente les variations du volume de gonflement unitaire, d_v , de Mt-Na et Mt-Ca lorsque ces argiles sont soumises à l'hydratation par de l'eau distillée, sous des pressions différentes. On voit que d_v décroît de façon continue lorsque la pression augmente, d'abord fortement, ensuite de plus en plus faiblement ; la courbe devient presque asymptote à une droite horizontale.

Certains auteurs ont pensé à une relation logarithmique entre d_v et la contrainte imposée, c'est le cas par exemple de LAMBALLERIE (22) ; mais comme il a utilisé pour ses expériences une argile commerciale (bentonite) non purifiée, il est difficile de relier ses résultats aux nôtres. CHILLINGAR et KNIGHT (24) par

contre ont étudié les relations entre teneur en eau et pression exercée sur l'argile, pour des argiles bien définies : kaolinite, illite, montmorillonite (sodique naturelle). Ils ont trouvé que la teneur en eau variait linéairement avec le logarithme de la pression, pour la kaolinite et l'illite, mais non pour la montmorillonite ; pour celle-ci la relation est linéaire seulement pour des pressions supérieures à une centaine de bars environ ; pour des pressions inférieures la courbe s'écarte de plus en plus d'une droite et conduit à des teneurs en eau supérieures.

Ceci correspond, pour des faibles pressions, à l'allure des courbes que nous obtenons pour l'hydratation de Mt-Na, Mt-Ca ou Mt-H, sous contrainte, par de l'eau distillée. Nos résultats sur ce point se rapprocheraient donc plutôt de ceux de CHILLINGAR et KNIGHT que de ceux de LAMBALLERIE. Par contre, pour les fortes pressions, nos courbes semblent se rapprocher asymptotiquement de l'horizontale ce qui correspondrait à une valeur minimum de d_v de l'ordre de $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour Mt-Na et de $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour Mt-Ca même à des pressions très élevées.

On peut tenter d'expliquer ce phénomène de la façon suivante : nous avons vu que l'échantillon compacté comporte, au départ, un certain volume de vides V_1 qui est en grande partie occupé par de l'air. Lors de l'hydratation et quelle que soit la contrainte imposée à l'argile, (pourvu qu'elle soit inférieure à la pression de compactage préalable), il se produit un phénomène purement mécanique qui est le remplissage de cet espace V_1 par la solution. Cette explication semble confirmée par l'ordre de grandeur et la position respective de ce gonflement minimum pour Mt-Na et Mt-Ca :

d_v minimum Mt Na	0,09	d_v min. Mt-Ca	0,13
V_1 Mt-Na	0,10	V_1 Mt-Ca	0,12

b) Position relative des courbes) influence du cation compensateur

La figure 18 montre que le gonflement de Mt-Ca dans l'eau distillée est plus fort que celui de Mt-Na dans les mêmes conditions, à n'importe quelle pression dans la gamme étudiée. Ceci peut paraître surprenant, à priori, si l'on se réfère aux propriétés de ces deux argiles en suspension, comme la viscosité par exemple. En effet une suspension de Mt-Na a une viscosité plus forte qu'une suspension de Mt-Ca, à même concentration en argile. On en déduit alors que les particules de Mt-Na sont plus hydratées que celles de Mt-Ca, dans ces conditions expérimentales, c'est-à-dire lorsque l'argile est en présence d'un grand excès d'eau.

Mais dans le cas du gonflement sous contrainte, il n'en va pas de même. Les teneurs en eau restant à des valeurs très faibles, les particules d'argile sont très rapprochées. Le phénomène primordial doit être alors l'écartement des feuillets élémentaires ; il est conforme à ce que l'on sait sur cet écartement que la Mt-Ca ait un volume plus grand dans ce cas que la Mt-Na. On a vu en effet que dans les conditions normales, cet écartement d_{001} , était de 15,5 Å pour Mt-Ca au lieu de 12,5 Å pour Mt-Na (Chap. I).

Ce résultat expérimental est donc très important ; il souligne le danger qu'il y aurait à extrapoler les résultats obtenus sur des suspensions pour prévoir le comportement d'argiles compactées ; en fait les variations peuvent être totalement différentes. Il est à noter que BARDON, (29), mesurant les pressions de gonflement développées par diverses argiles, a trouvé une pression de gonflement plus forte pour Mt-Ca que pour Mt-Na, lorsqu'elles sont hydratées par de l'eau distillée.

Ceci confirme donc, qualitativement tout au moins, les résultats que nous avons obtenus.

La montmorillonite hydrogène (fig. 41) présente les gonflements les plus faibles, ce qui paraît normal. En effet le cation compensateur se trouvant entre les feuillets d'argile, doit contribuer par sa présence à créer une structure d'autant plus volumineuse qu'il est plus hydraté ; or OH_3^+ est considéré comme le moins hydraté des 3 cations étudiés ; c'est celui qui se rapproche le plus de la structure de la molécule d'eau. Donc pour Mt-H l'eau entre les feuillets peut prendre une structure assez proche de couches planes, la plus dense possible. Pour la même teneur en eau, (donc la même pression) il est normal que Mt-H ait un volume moins important que Mt-Na ou Mt-Ca.

-) influence de la concentration

Les résultats dont nous disposons dans ce domaine, à cause de nombreuses difficultés techniques d'appareillage, sont peut-être insuffisants pour connaître de façon absolue l'influence de la concentration en sel de la solution d'hydratation sur le gonflement sous contrainte. Cependant nous pouvons faire les constatations suivantes : pour une même argile, Mt-Na :

- la courbe correspondant à l'hydratation de Mt-Na par une solution de Cl Na 5 M se situe en dessous de la courbe d'hydratation par l'eau distillée ; pour une même pression le gonflement par Cl Na 5 M est environ de 30 à 50 % inférieur au gonflement par l'eau distillée.

- tous les points correspondants à l'hydratation de Mt-Na par des solutions de concentration inférieure à 5 M (nous avons fait des essais avec des solutions 0,1, 0,5 et 1 M) se situent dans la zone comprise

entre la courbe H_2O et la courbe 5 M.

La présence de Cl Na dans la solution d'hydratation a donc pour effet de réduire le gonflement sous contrainte, d'autant plus fortement que la concentration est plus élevée.

Cependant dans certains cas l'addition d'une certaine quantité d'un sel peut provoquer un gonflement plus important que l'eau pure, comme le montre la courbe représentant l'hydratation de Mt-Na par $CO_3 Na_2$ 0,1 M.

Il semble bien que l'anion joue un rôle important dans le gonflement de la montmorillonite telle que l'avons préparée, puisque pour une solution de Cl Na 0,1 M le gonflement est plus faible qu'avec l'eau pure et pour $CO_3 Na_2$ à la même concentration, plus fort. Nous retrouverons d'ailleurs cette importance de l'anion dans le gonflement sous pression homogène.

En conclusion pratique à ces quelques résultats de gonflement sous contrainte, on peut noter que :

- 1° - les valeurs de gonflement restent toujours inférieures à $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, c'est-à-dire inférieures à 100 % du volume initial.
- 2° - les différences dans le gonflement, introduites par le changement de cation compensateur ou par la nature ou la concentration du sel en solution sont également assez faibles, et diminuent encore avec l'augmentation de la contrainte, ce qui peut être une indication pour la recherche de solutions pratiques aux problèmes de gonflement des montmorillonites.

3° - Résultats de gonflement sous pression homogène

Ces résultats concernent l'hydratation de Mt-Na et Mt-Ca, dans des solutions de Cl Na et Cl₂ Ca, et sous des pressions allant jusqu'à 50 bars. Plus précisément on trouvera :

Fig. 20, 21, 22 , 23 : Mt-Na, solutions de Cl Na
pression atm., 10, 30, 50 bars

Fig. 24, 25, 26, 27 : Mt-Na solutions de Cl₂ Ca
(mêmes pressions)

Fig. 28, 29, 30, 31 : Mt-Ca, solutions de Cl₂ Ca
(mêmes pressions)

Fig. 32, 33, 34, 35 : Mt-Ca, solutions de Cl Na
(mêmes pressions)

Toutes ces courbes portent en ordonnée le gonflement Δv en cm³ par gramme d'argile, en fonction de la concentration en électrolyte en abscisses ; chacune est isobare à la pression citée.

Pour mettre en évidence l'influence de la pression, nous avons reporté ces résultats en plaçant cette fois la pression en abscisse :

Fig. 36 - Mt-Na, solutions de Cl Na
Fig. 37 - Mt-Na, solutions de Cl₂ Ca
Fig. 38 - Mt-Ca, solutions de Cl₂ Ca
Fig. 39 - Mt-Ca, solutions de Cl Na

Enfin la courbe 40 montre les variations du gonflement (à pression atmosphérique) en fonction de la concentration en Na OH.

Comme on le voit, nous avons voulu étudier deux phénomènes différents, ou plutôt superposés :

- le cas où le cation du sel contenu dans la solution d'hydratation est le même que le cation compensateur fixé sur l'argile (on pourrait appeler les courbes "homocationiques"). On étudie alors simplement l'influence de la concentration en sel, celle de l'anion étant éliminée par l'emploi du même anion (Cl^-) dans toute cette série d'expériences.

- le cas où le cation en solution est différent du cation fixé sur l'argile ; il y a alors possibilité d'échange de tout ou partie de ces cations, ce qui vient compliquer le phénomène.

- enfin l'influence de l'anion, et surtout le cas particulier de l'anion OH^- .

a - Courbes homocationiques : influence de la concentration

Ce sont les courbes 20, 21, 22, 23 représentant le gonflement de Mt-Na dans Cl Na et 28, 29, 30, 31 représentant celui de Mt-Ca dans $\text{Cl}_2 \text{Ca}$, à la pression atmosphérique (20 et 28), 10 bars (21 et 29), 30 bars (22 et 30) et 50 bars (23 et 31). L'allure générale de toutes ces courbes est la même : au fur et à mesure que la concentration en Cl Na augmente dans la solution, le gonflement augmente, passe par un maximum pour une concentration inférieure à une mole/litre, puis diminue régulièrement. La valeur obtenue pour la concentration 5 M est toujours nettement inférieure à la valeur initiale dans l'eau distillée (proche de 50 % de celle-ci).

L'influence de la pression provoque un abaissement général de toutes les valeurs de dv et un déplacement du maximum, de la concentration 0,5 M à la concentration 0,1 M environ.

L'existence de ce maximum est à priori surprenante. En effet, on peut tenter d'expliquer les variations du volume de gonflement selon la concentration en sel dans la solution d'après la théorie de la double-couche.

Or nous avons vu que l'épaisseur de la double-couche était reliée à la concentration n_0 dans la solution par l'équation :

$$\frac{1}{K} \text{ (épaisseur de la double couche) } = \left[\frac{D \cdot k \cdot T}{8 e^2 z^2} \cdot \frac{1}{n_0} \right]^{1/2}$$

Toutes choses égales par ailleurs, cette épaisseur doit donc varier en raison inverse de la racine carrée de la concentration en sel, indiquée sur la figure 43.

En pratique, certains auteurs ont mesuré le gonflement, ou l'absorption d'eau, de montmorillonites en fonction de la concentration en sel de la solution. ROWELL par exemple, mesure le poids d'eau absorbé par des aggrégats de montmorillonite trempés dans des solutions d'électrolytes, (à pression atmosphérique). Malheureusement cette technique ne permet pas d'opérer en deçà d'une certaine concentration minimum, pour laquelle il y a destruction des aggrégats. On note cependant, pour Mt-Na trempée dans Cl Na, un brusque changement de pente dans la courbe d'absorption d'eau pour une valeur de 0,5 mole/litre de Cl Na, mais non un maximum. A noter que la Mt-Na de ROWELL était préparée par passage sur des résines échangeuses, sans électrodialyse.

De même, lorsque nous avons opéré sur une bentonite commerciale (Bentonil C, Rylor) non purifiée, nous obtenons une courbe (Fig. 42) présentant d'abord un palier légèrement décroissant, puis après passage par un point d'inflexion (pour $C = 0,5$ m environ) la courbe reprend l'allure de la Fig. 42, mais on n'obtient pas de maximum.

L'existence de ce maximum n'est pas due, comme on pourrait le penser, à un maximum d'espacement de base d_{001} entre les feuillets de montmorillonite ; en effet POSNER et QUIRCK ont étudié les variations de d_{001} en fonction de la concentration en électrolyte dans la solution d'hydratation, pour plusieurs espèces

de montmorillonites dont Mt-Na ; à mesure que la concentration augmente, cet espacement décroît, non de façon régulière mais par paliers ; mais il ne passe pas par un maximum (pour Mt-Na dans Cl Na on a un palier à 18,5 Å jusqu'à une concentration de 1,5 mole/l. environ, et ensuite on trouve un palier à 15,5 Å).

Par contre l'existence de ce maximum paraît liée à la purification par électrodialyse, puisque les argiles n'ayant pas subi cette purification ne montrent pas ce maximum de gonflement, Nous proposons l'interprétation suivante :

- en plus de leur capacité d'échange de cation, les montmorillonites possèdent une certaine capacité d'adsorption d'anions, moins bien connue et moins étudiée ; on suppose que ces anions se fixent sur des sites électropositifs, dus sans doute à des irrégularités de structure du réseau. Moins importante quantitativement que la capacité d'échange de cations, cette capacité d'adsorption d'anions n'est cependant pas négligeable ; GARCIA (15) par exemple la chiffre environ à 20 meq/gr d'argile pour notre montmorillonite de CAMP-BERTEAU. Fait important, ces anions adsorbés sont fixés moins solidement au réseau que les cations compensateurs, et sont donc encore plus facilement échangés en solution. Il est probable que lors de l'électrodialyse, l'appauvrissement en sel de la solution, trop faible pour remplacer les cations compensateurs a été suffisant pour désorber les anions préalablement adsorbés sur l'argile.

Lors de la mise en suspension dans une solution de sel, cette argile, ainsi préparée, va donc tendre à adsorber une certaine quantité d'anions, plus ou moins rapidement selon la nature et la concentration de cet anion dans la solution. L'atmosphère ionique dans la double couche est donc plus dense qu'elle ne l'était dans l'eau pure, où elle était seulement constituée par les cations compensateurs ; l'épaisseur de la double couche est

plus importante et par conséquent le gonflement est plus fort. Si l'on admet que la proportion d'anions adsorbés est proportionnelle à la concentration de cet anion en solution, (GARCIA) ce phénomène doit donc conduire à un gonflement augmentant avec la concentration, au moins pour de faibles valeurs de celle-ci, jusqu'à saturation de la capacité d'adsorption. L'antagonisme entre ce phénomène, provoquant une augmentation du gonflement avec la concentration, et la diminution de l'épaisseur de la double couche avec $\left[\frac{1}{n} \right]^{1/2}$, provoque l'apparition d'un maximum dans le gonflement, qui effectivement se situe toujours pour de faibles concentrations (inférieure à 0,5 M).

Cette interprétation semble confirmée par les courbes représentant le gonflement de Mt-Ca dans Cl₂ Ca. En effet on constate pour ces courbes que la valeur du maximum est plus élevée par rapport à la valeur correspondant à l'eau pure, que pour Mt Na et Cl Na. Or pour Cl₂ Ca la concentration en anion est double de la concentration molaire ; or l'importance de l'adsorption est déterminée par la concentration en anion et la diminution de l'épaisseur de double couche, elle, est déterminée par la concentration molaire ; le phénomène provoquant l'augmentation de gonflement, pour une même concentration molaire, est donc plus important que pour Mt-Na dans Cl Na, d'où une valeur relative plus élevée du maximum (voir Fig. 43).

Il est intéressant de noter que pour Mt-Ca dans Cl₂ Ca, (Fig 28), le maximum intervient pour une concentration molaire environ 0,25 M, c'est-à-dire moitié de celle qui provoque le maximum pour Mt-Na dans Cl Na. Le maximum intervient donc dans les deux cas pour une même concentration en Cl⁻. La figure 43 propose une explication de l'allure des courbes de gonflement sous pression homogène, selon que l'on se trouve dans une solution d'électrolyte symétrique comme Cl Na ou non symétrique comme Cl₂ Ca. Il serait évidemment intéressant de vérifier cette

hypothèse en utilisant d'autres formes d'électrolytes, comme $\text{Cl}_3 \text{ Fe}$ ou $\text{PO}_4 \text{ Na}_2$ par exemple.

b - Courbes hétérocatationiques : influence de l'échange

Les courbes 24, 25, 26, 27 représentent le gonflement de Mt-Na dans $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$ à la pression atmosphérique puis à 10, 30 et 50 bars. Les courbes 32, 33, 34, 35 figurent le gonflement de Mt-Ca dans Cl Na à ces mêmes différentes pressions. Pour ces expériences, à l'effet de compression de la double couche par l'augmentation de concentration, s'ajoute l'échange plus ou moins complet des cations fixés sur l'argile par les cations de la solution. Il se forme alors des espèces mixtes $\text{Mt} \begin{smallmatrix} \text{Na} \\ \text{Ca} \end{smallmatrix}$, et à la limite l'espèce initiale est complètement transformée.

ROWELL (31) a étudié l'absorption de solution par des montmorillonites mixtes et a montré qu'elle dépendait du rapport des activités $\left(\frac{a_{\text{Na}}}{\sqrt{a_{\text{Ca}}}} \right)$ des ions fixés sur la montmorillonite.

Pour Mt-Na dans $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$ par exemple, la courbe passe d'abord par un minimum ; en effet il se forme de la Mt-Ca qui elle gonfle moins que Mt-Na dans ce domaine de concentrations ; ensuite la courbe passe par le maximum déjà observé sur les courbes homoïoniques, mais qui semble ici légèrement décalé vers une plus forte concentration, peut être justement à cause de l'échange. Enfin la courbe reprend l'allure décroissante en fonction de la concentration, mais beaucoup plus faiblement.

Il semble d'après cette courbe que le phénomène d'échange intervienne dans un domaine de concentration compris entre 0 et 0,1 M ; ensuite on a pratiquement le même phénomène que pour les courbes homoïoniques, mais l'espèce obtenue est peut être une espèce mixte $\text{Mt} \begin{smallmatrix} \text{Na} \\ \text{Ca} \end{smallmatrix}$ particulièrement stable, ce qui expliquerait que les valeurs finales du gonflement ne soient pas exactement les mêmes que dans le cas de Mt-Ca avec $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$.

Pour l'hydratation de Mt-Ca dans Cl Na, c'est le phénomène inverse qui se passe, aux faibles concentrations : il se forme de la Mt-Na qui dans ce domaine, gonfle plus que Mt-Ca ; la courbe monte donc plus rapidement et passe pour un maximum plus aigu vers une concentration 0,1 M. Ensuite elle reprend l'allure décroissante mais plus rapide puisque partant d'une valeur plus forte. Pour les fortes concentrations les valeurs finales sont très proches de celles de Mt-Na dans Cl Na. Il y a donc certainement échange total de Mt-Ca en Mt-Na.

c - Influence de l'anion

Nous avons vu que l'on pouvait tenter d'expliquer l'existence du maximum des courbes de gonflement par l'adsorption d'anions sur la montmorillonite. Un autre argument en faveur de cette interprétation est la variation quantitative de ce maximum avec la nature de l'anion.

En effet en traçant la courbe du gonflement de Mt-Na en fonction des concentrations de soude dans la solution, (fig. 40), on s'aperçoit que le maximum est ici très aigu, (la valeur numérique étant environ le double de Δv de Mt-Na dans Cl Na), la courbe décroissant ensuite en suivant d'ailleurs exactement l'allure de la fonction $\left[\frac{1}{n}\right]^{1/2}$, (fig. 43), (où n est la concentration molaire).

On peut penser que l'anion (OH^-) étant plus facilement adsorbable que l'anion (Cl^-), pour une même concentration de cet anion en solution il y en a plus dans la double-couche, et donc le gonflement est plus important. Pour la même raison la saturation de la capacité d'adsorption arrive plus vite, ce qui déplace le maximum pour (OH^-) vers une concentration 0,1 M au lieu de 0,5 M pour (Cl^-). D'après cette hypothèse, la facilité d'adsorption pour un anion quelconque serait caractérisée par la pente de la courbe de gonflement pour les faibles concentrations. Il serait intéressant d'étudier quelques anions extrêmement différentes comme taille et charge électrique pour voir

si cette hypothèse est suffisante pour expliquer le phénomène.

La présence de ce maximum extrêmement aigu pour une faible concentration d'ions (OH^-) dans le gonflement de Mt-Na rappelle exactement le phénomène dit de "break-over", c'est-à-dire l'augmentation brutale de viscosité lors de l'addition de faibles quantités de chaux à une suspension de Mt-Na.

d - Influence de la pression

La majorité des courbes de gonflement en fonction de la pression de la solution, présente exactement la même allure ; le gonflement diminue sensiblement (entre 20 et 30 %) lorsque la pression passe de la pression atmosphérique à 10 bars ; ensuite il reste pratiquement constant ou diminue très peu.

A cela une exception : le comportement de l'argile dans les solutions de concentration 1 M. Pour ce cas la relation pression-gonflement est linéaire, avec une pente plus accentuée pour la montmorillonite sodique.

Il est normal que pour ce mode de gonflement, la pression agisse beaucoup moins que pour le gonflement sous contrainte. En effet dans ce dernier cas chaque augmentation de volume dv de l'argile à la pression P nécessite un travail Pdv .

Par contre, dans le gonflement en solution, l'argile gonfle à l'intérieur de la solution, le volume total ne changeant pratiquement pas. Les feuillets d'argile sont donc soumis à une pression du même ordre sur leurs deux faces ; seule intervient la différence due à la pression osmotique qui conditionne leur écartement plus ou moins important. Cette différence entre les deux modes de gonflement est bien mise en évidence par la valeur quantitative du volume de gonflement par unité de poids d'argile. Alors que pour le gonflement sous contrainte les valeurs de dv restent toujours inférieures à $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ (soit 100 % en volume par rapport au volume initial compacté qui est

de $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$), pour le gonflement sous pression homogène nous avons noté $d_v = 8 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le gonflement de Mt-Na dans Na OH 0,1 M. Pour effectuer une comparaison à une même pression, par exemple à 50 bars, la valeur du gonflement sous contrainte de Mt-Na dans H_2O est de $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ alors que pour le gonflement sous pression homogène elle est de $3,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Cet ensemble de résultats nous conduit à penser que le mécanisme du gonflement sous pression homogène est plus complexe que celui du gonflement sous contrainte. Dans celui-ci en effet, il est probable que le mécanisme qui est le plus important est l'écartement des feuillets élémentaires lors de l'hydratation, ces feuillets élémentaires restant orientés parallèlement ; en effet un écartement double de l'écartement de départ suffit à produire la valeur maximum observée pour ce type de gonflement. Si l'on considère par exemple une Mt-Na, avec $d_{001} = 12,5 \text{ \AA}$ dans l'échantillon de départ, l'écartement passant à $d_{001} = 25 \text{ \AA}$ produira un gonflement d'environ 100 %. Cette distance d est encore petite devant la longueur des particules, estimée habituellement quelques centaines d'Å. Dans ces conditions la structure générale de l'échantillon peut rester inchangée, c'est-à-dire que les feuillets gardent leur orientation parallèle. C'est ce qui explique que le phénomène soit pratiquement réversible, puisqu'on retrouve par compaction (Chilingar et Knight, 24) les mêmes volumes que par gonflement sous contrainte.

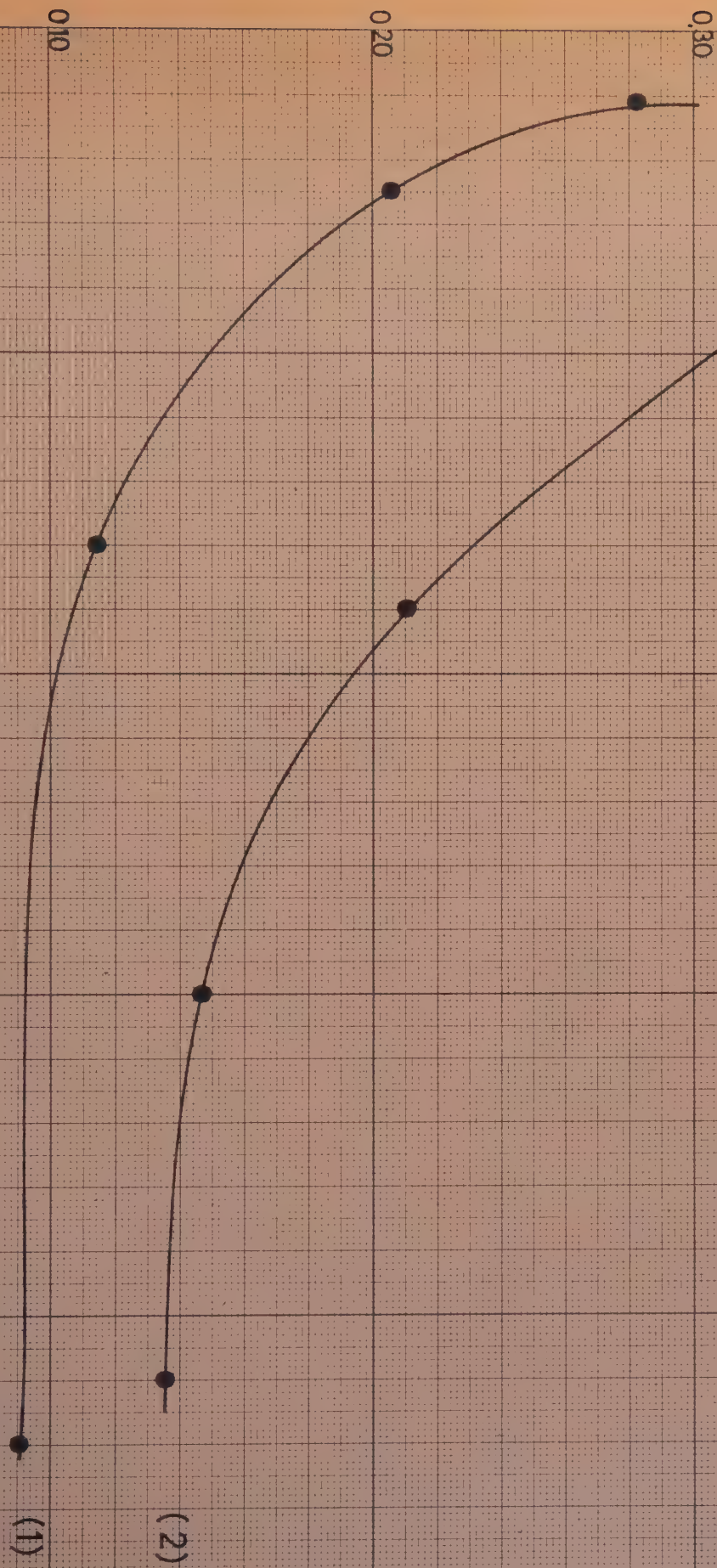
Par contre, dans le gonflement sous pression homogène, les valeurs obtenues sont telles que l'espacement d qui en est déduit, si on suppose que toutes les particules ont gonflé uniformément, atteint 100 ou 200 Å comme ordre de grandeur. On voit alors que l'espacement des feuillets est du même ordre que leurs dimensions, ce qui revient à dire qu'ils sont complètement séparés et peuvent facilement prendre des orientations différentes, ce qui va faciliter l'établissement de structures du type château de cards, avec interaction entre le bord d'un

feuillet et la face d'un autre. Ceci pourrait expliquer l'importance de la nature de l'anion présent dans la solution, puisque l'on suppose que les anions sont adsorbés sur des sites électropositifs aux cassures, donc aux bords, des feuillets.

$\frac{dv}{dv} \frac{20 \text{ cm}^3/\text{g}}{d'argile}$

GONFLEMENT SOUS CONTRAINTE
MONTMORILLONITES - SODIQUE (1)
- CALCIQUE (2)
SOLUTION: H_2O

FIG. 18

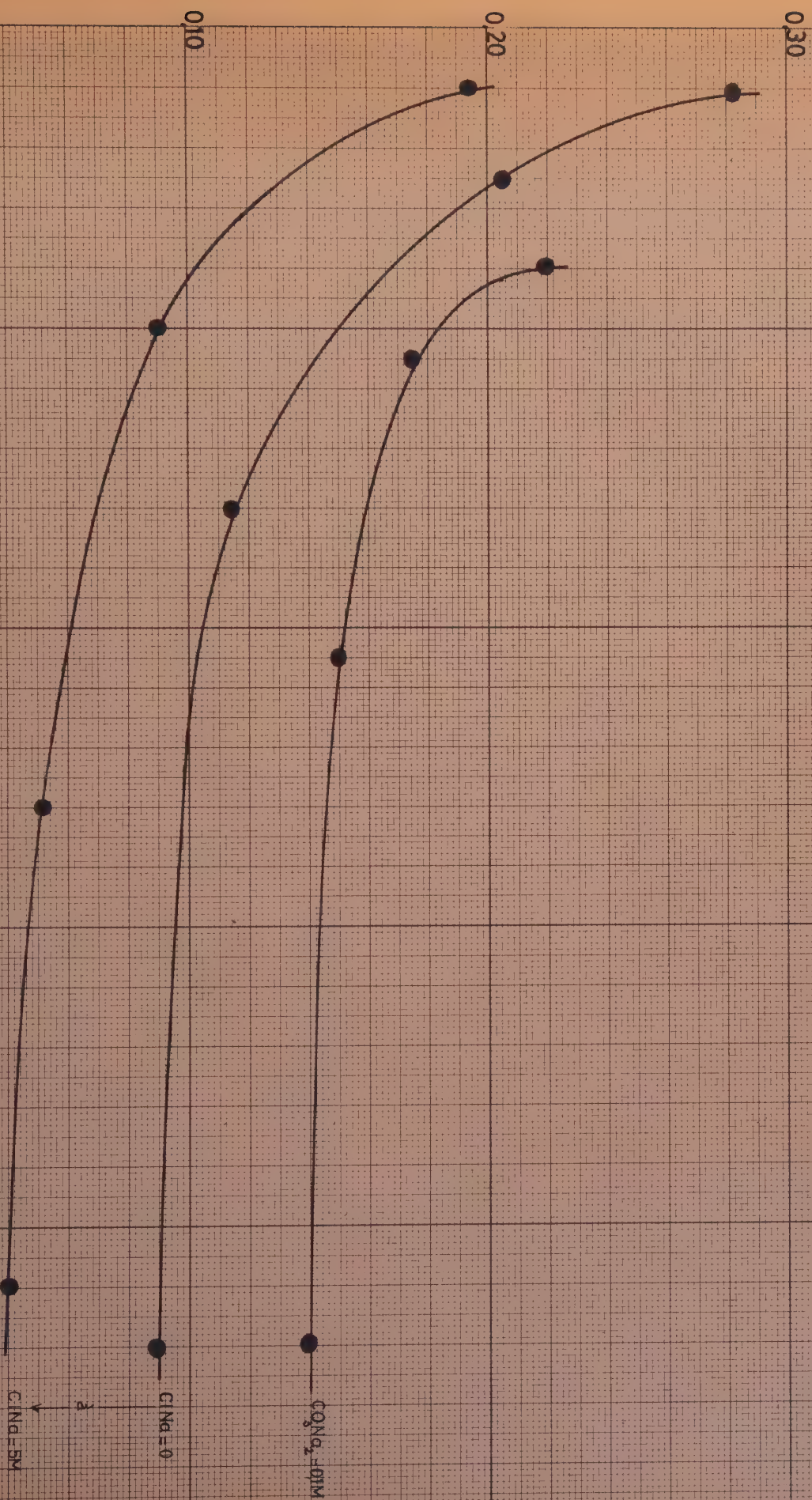


d_v en cm^3/g d'argile

GONFLEMENT SOUS CONTRAINTE
MONTMORILLONITE SODIQUE
SOLUTIONS : H_2O - CO_2 - ClNa

FIG: 19

PRESSION DE GONFLEMENT en BARS

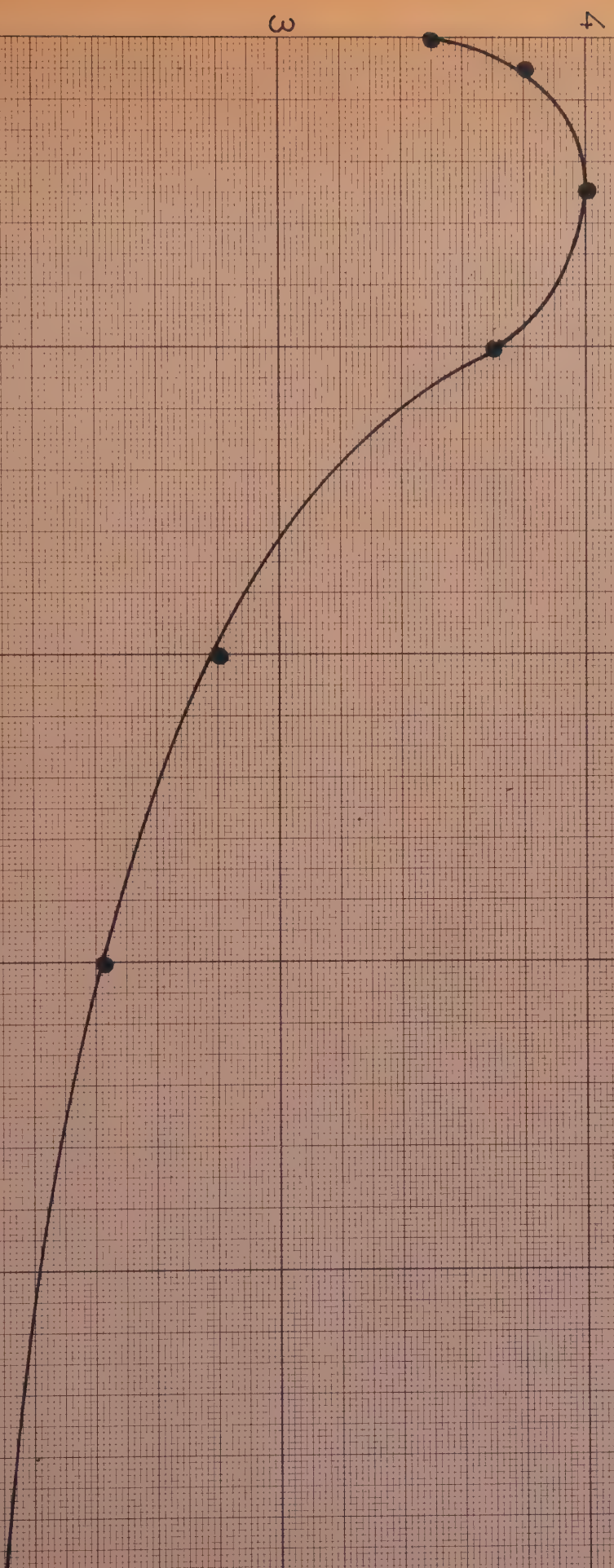


GONFLEMENT

$d_v, \text{cm}^3/\text{g. d'angle}$

MONTMORILLONITE-Na
SOLUTIONS DE CINQ
PRESSION ATMOSPHERIQUE

FIG. 20



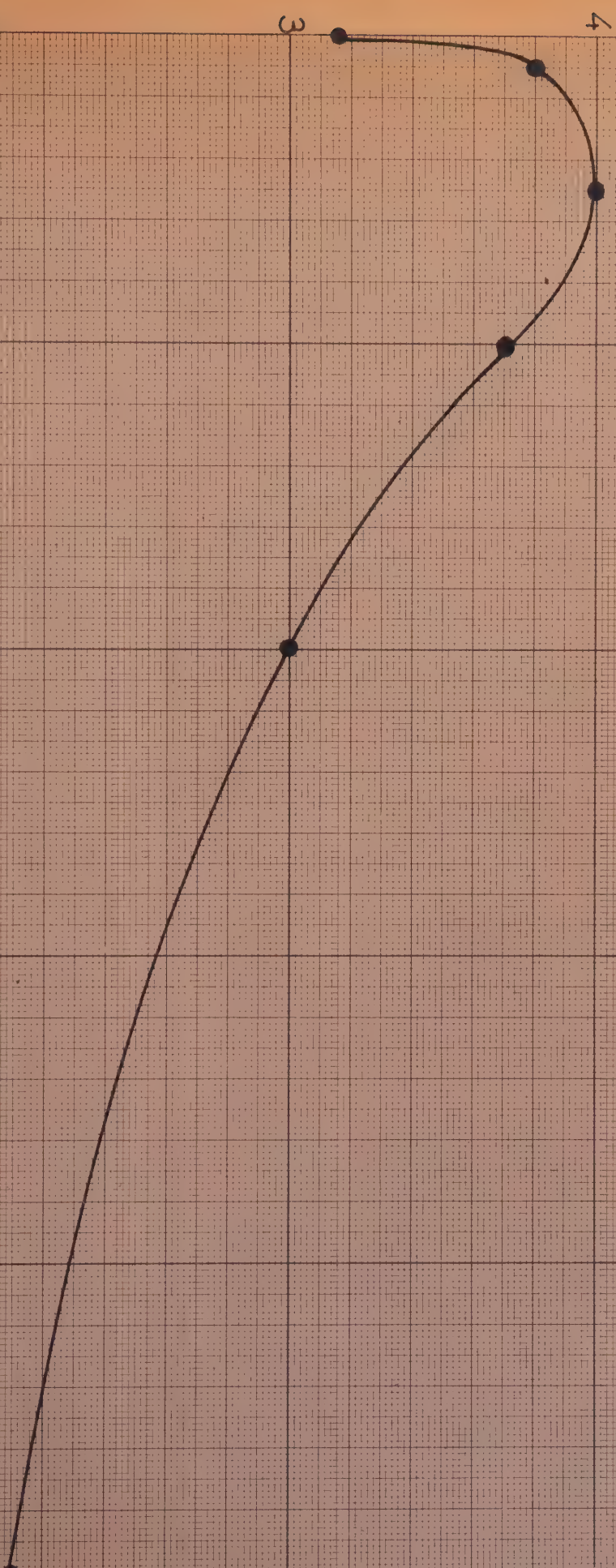
CONCENTRATION, moles/litre

GONFLEMENT
dv, cm³/g. d'argile

MONTMORILLONITE - Na
SOLUTIONS DE CINQ
PRESSION: 10 Bars

FIG. 21

CONCENTRATION, moles/litre



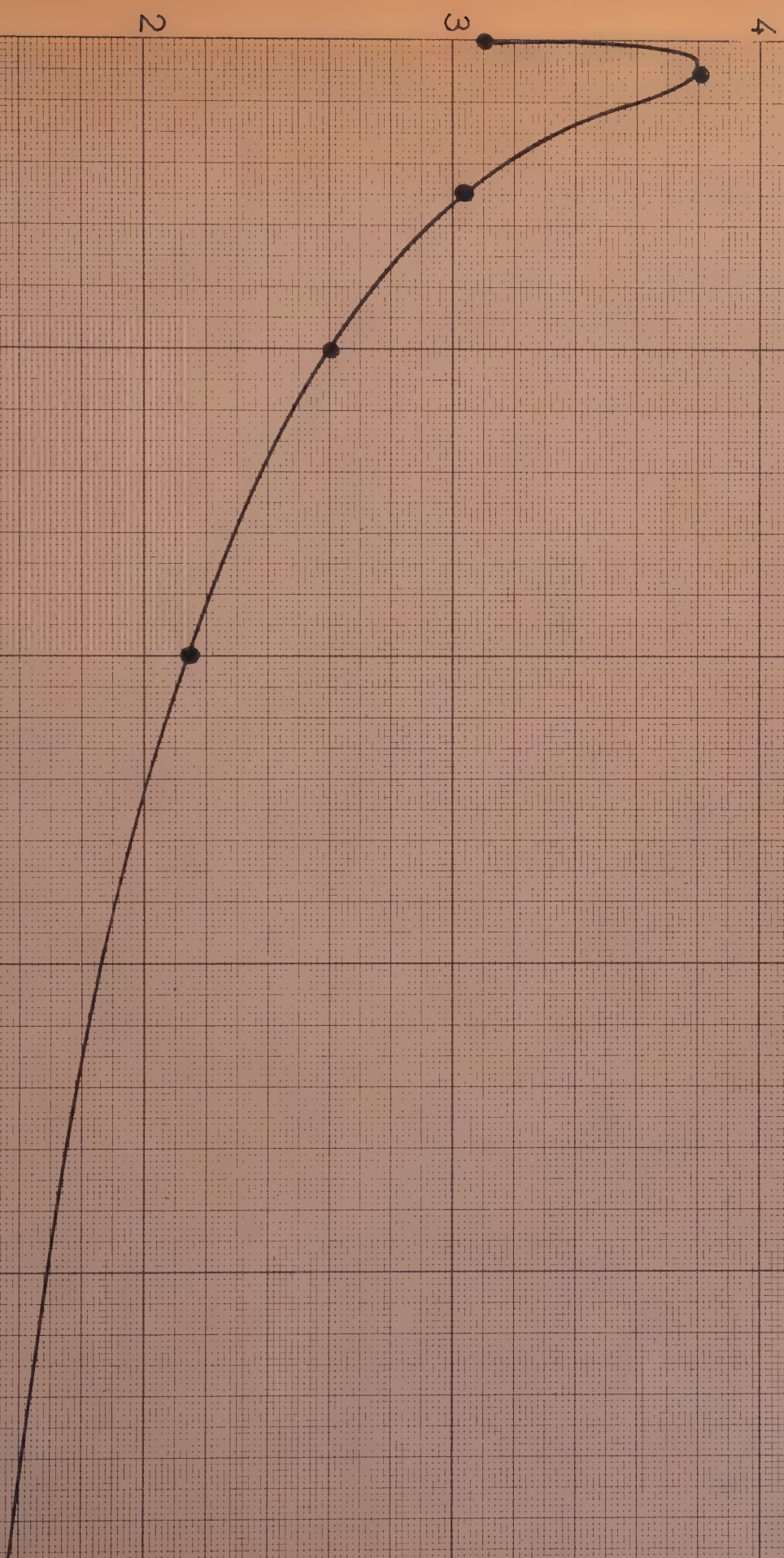
GONFLEMENT

$d_v, \text{cm}^3/\text{g d'argile}$

MONTMORILLONITE-Na
SOLUTIONS DE CaCl_2
PRESSION: 30 Bars

FIG. 22

CONCENTRATION, moles/litre

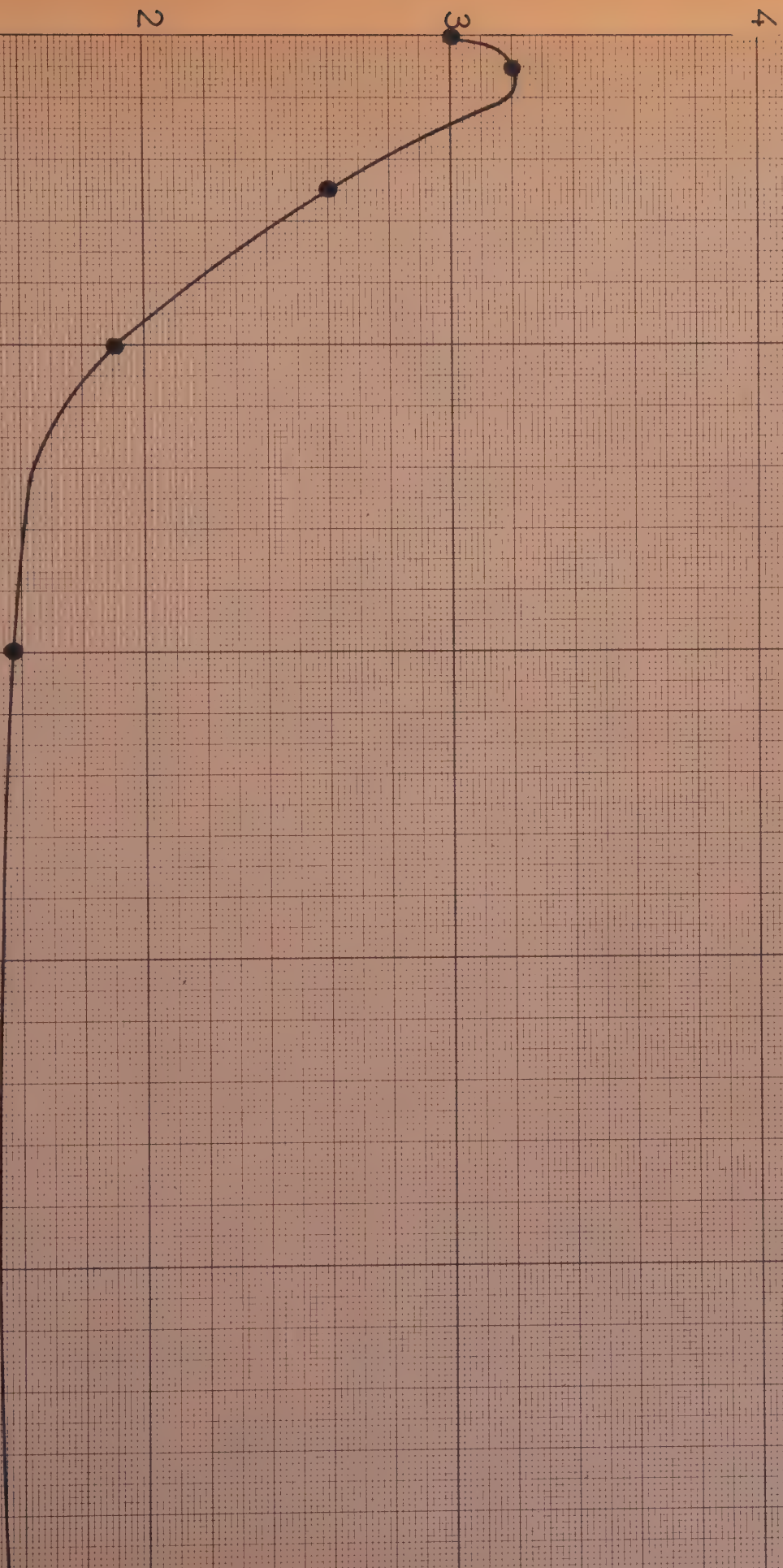


GONFLEMENT

$dv, cm^3/g. d'argile$

MONTMORILLONITE - Na
SOLUTIONS DE $CaCl_2$
PRESSION : 50 Bars

FIG. 23



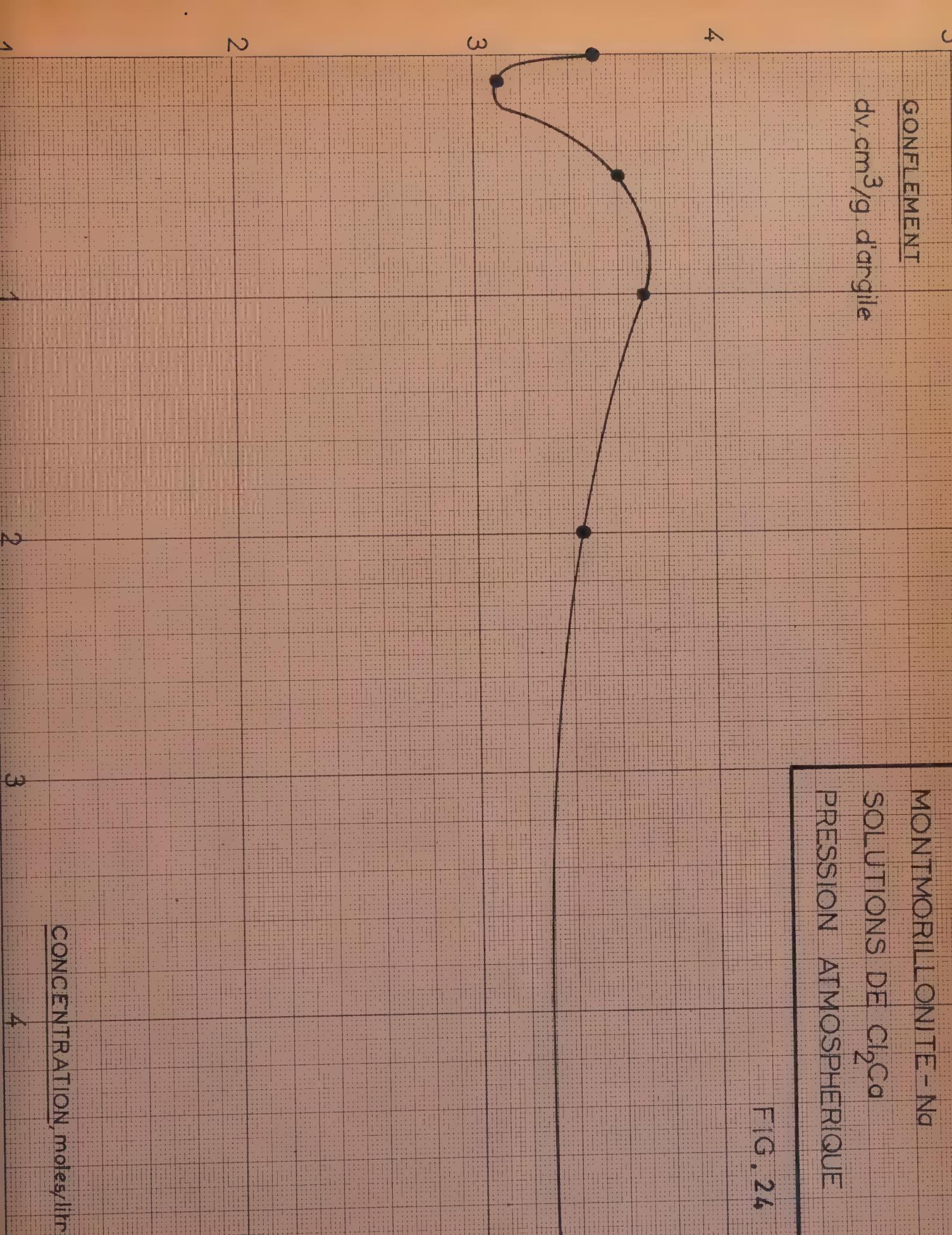
CONCENTRATION, moles/litre

GONFLEMENT

$dv, \text{cm}^3/\text{g}$ d'argile

MONTMORILLONITE - Na
SOLUTIONS DE Cl_2Ca
PRESSION ATMOSPHERIQUE

FIG. 24



CONCENTRATION, moles/ltr

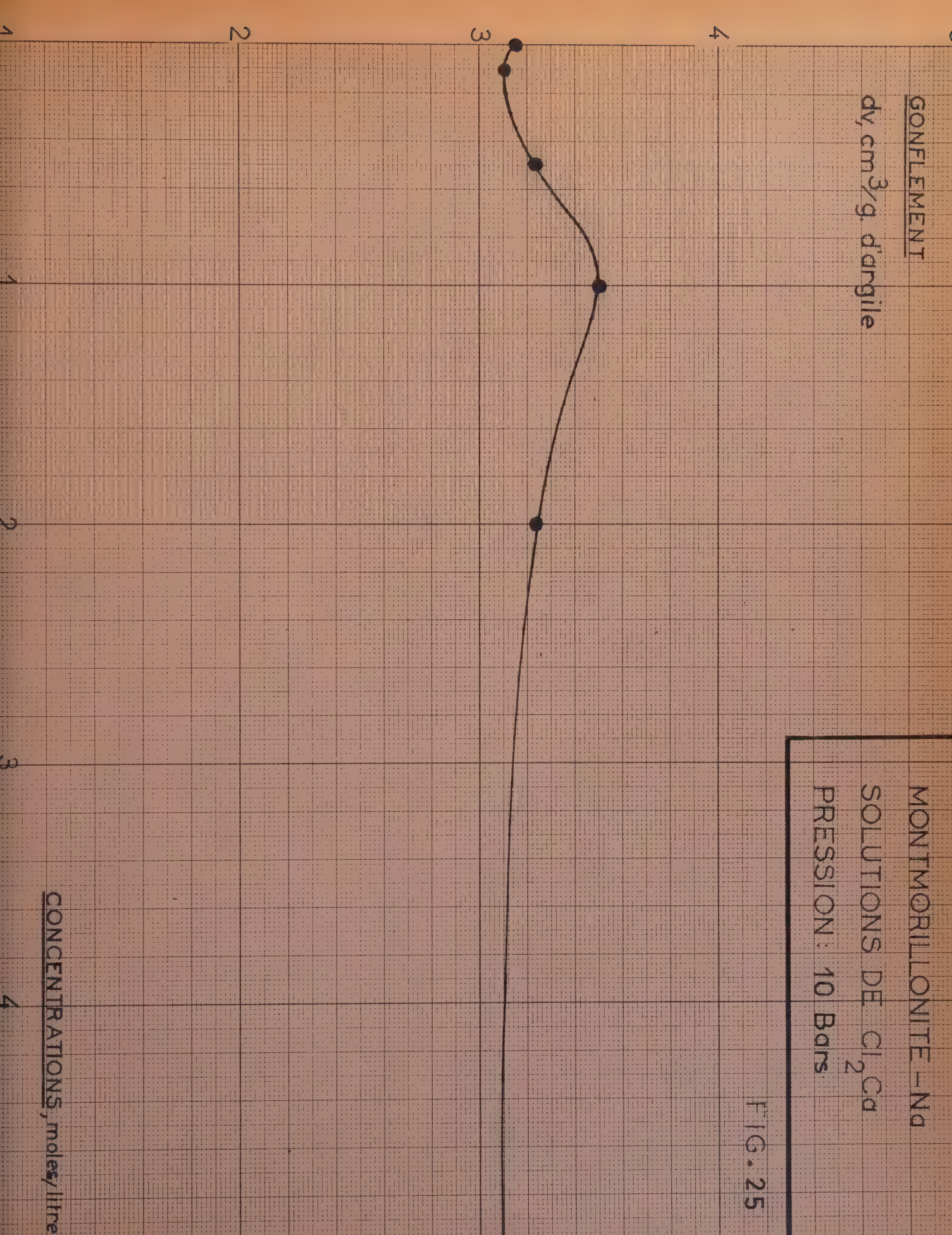
GONFLEMENT

$d_v, \text{cm}^3/\text{g. d'argile}$

MONTMORILLONITE-Nd
SOLUTIONS DE Cl_2Cd
PRESSION: 10 Bars

FIG. 25

CONCENTRATIONS, moles/litre



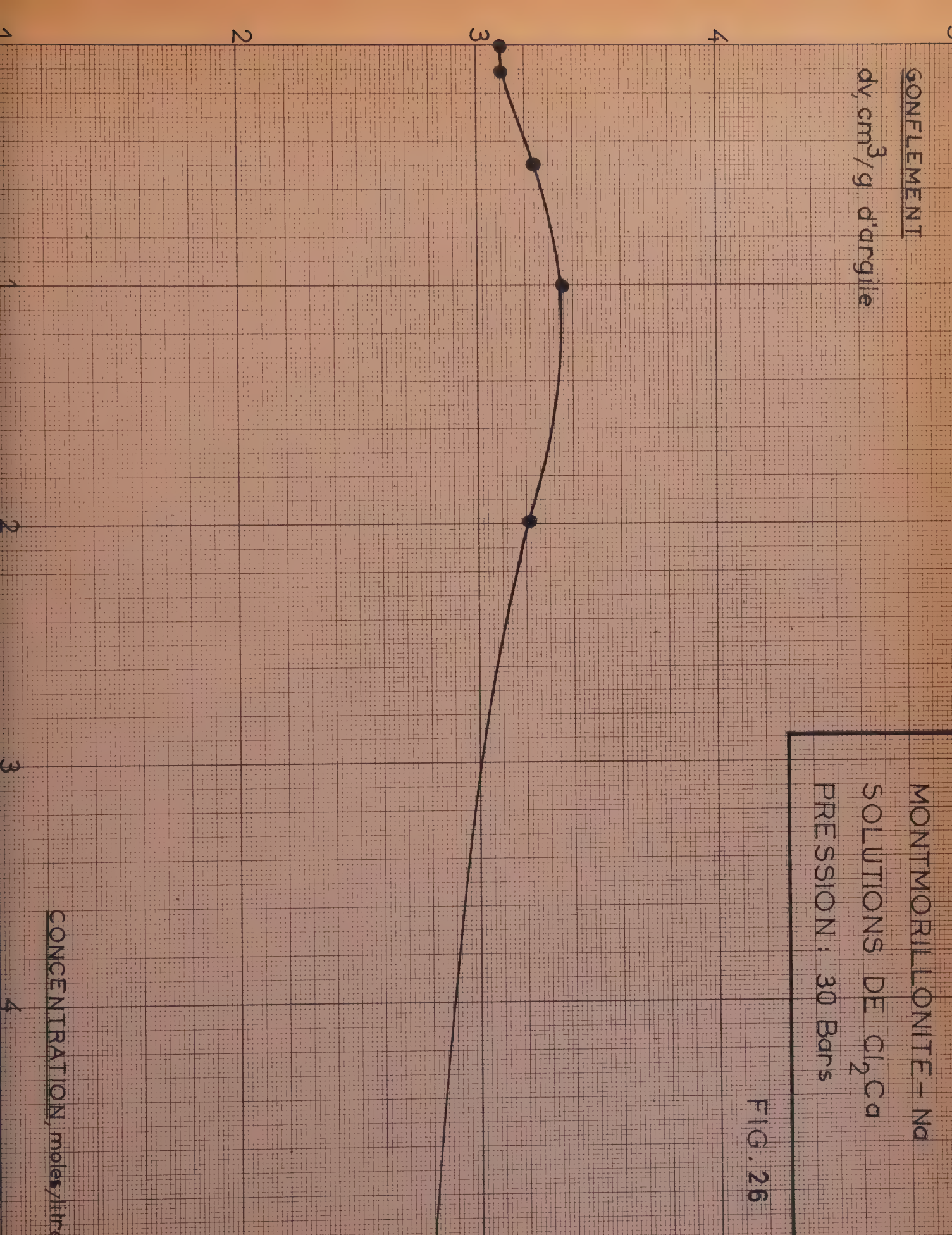
GONFLEMENT

$d_v, \text{cm}^3/\text{g}$ d'argile

MONTMORILLONITE - Na
SOLUTIONS DE Cl_2Ca
PRESSION : 30 Bars

FIG. 26

CONCENTRATION, moles/litre



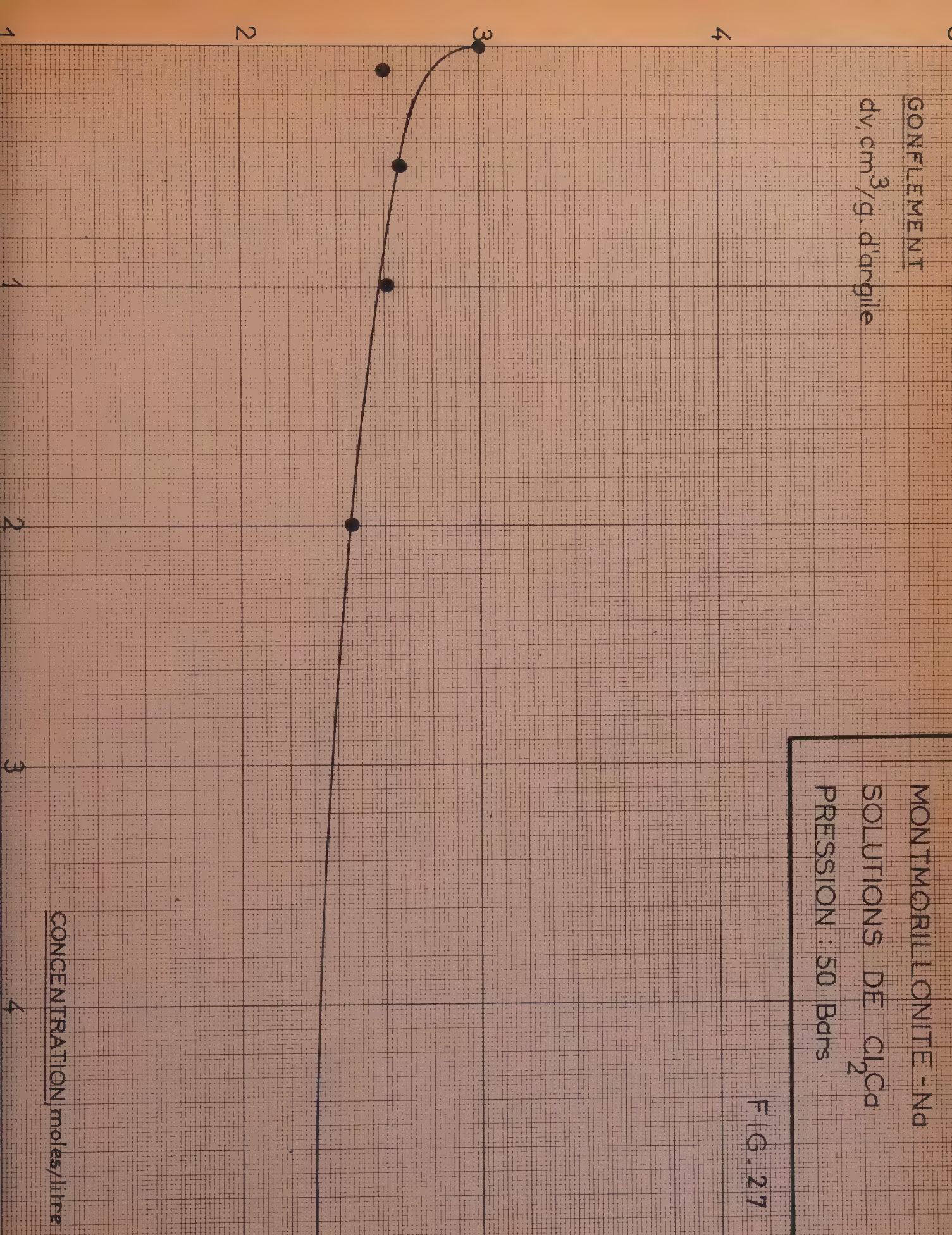
GONFLEMENT

$d_v, \text{cm}^3/\text{g. d'argile}$

MONTMORILLONITE - Nd
SOLUTIONS DE Cl_2Cd
PRESSION : 50 Bars

FIG. 27

CONCENTRATION, moles/litre

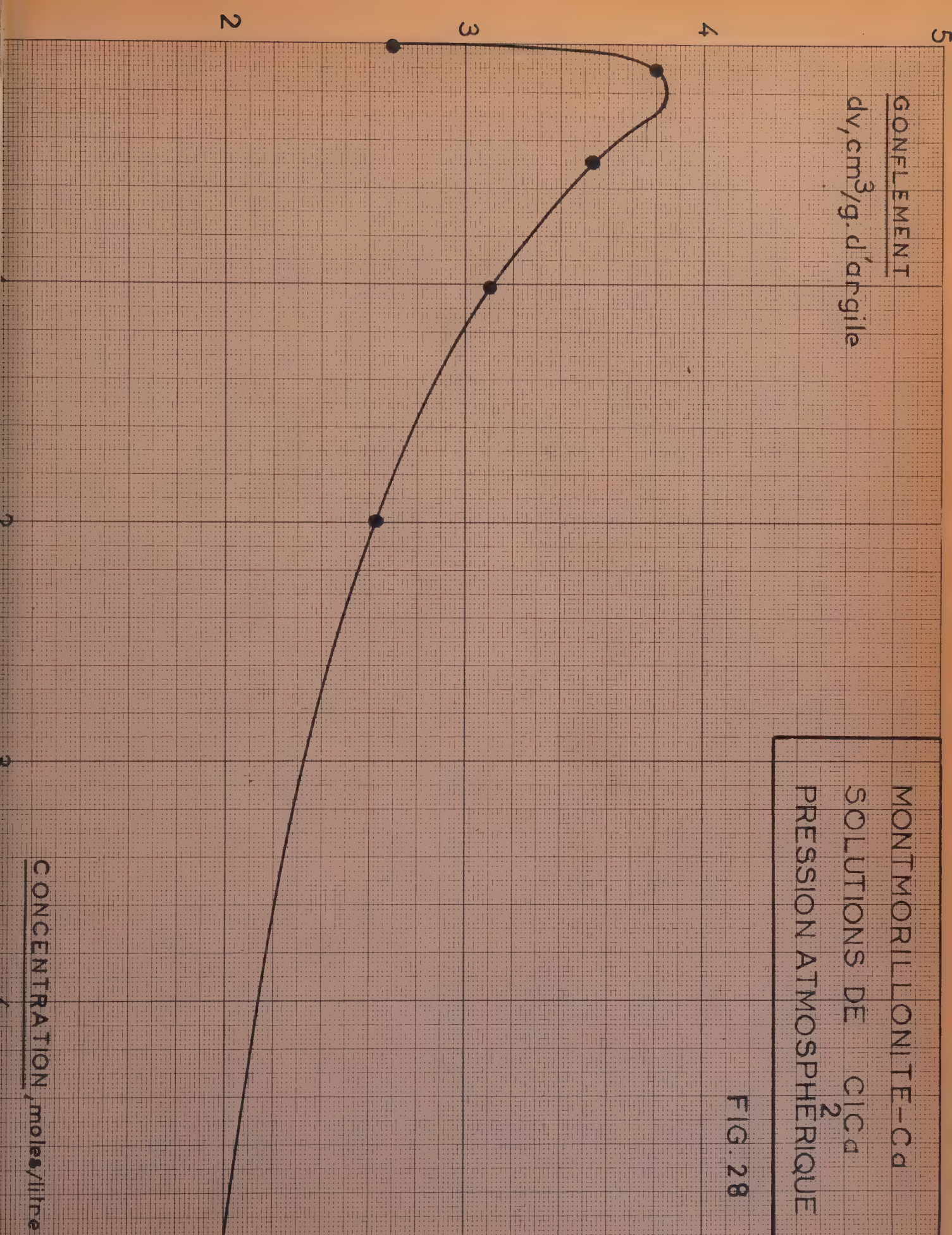


GONFLEMENT
 $dv, \text{cm}^3/\text{g. d'argile}$

MONTMORILLONITE- Cd
SOLUTIONS DE ClCd^2
PRESSION ATMOSPHERIQUE

FIG. 28

CONCENTRATION, moles/litre

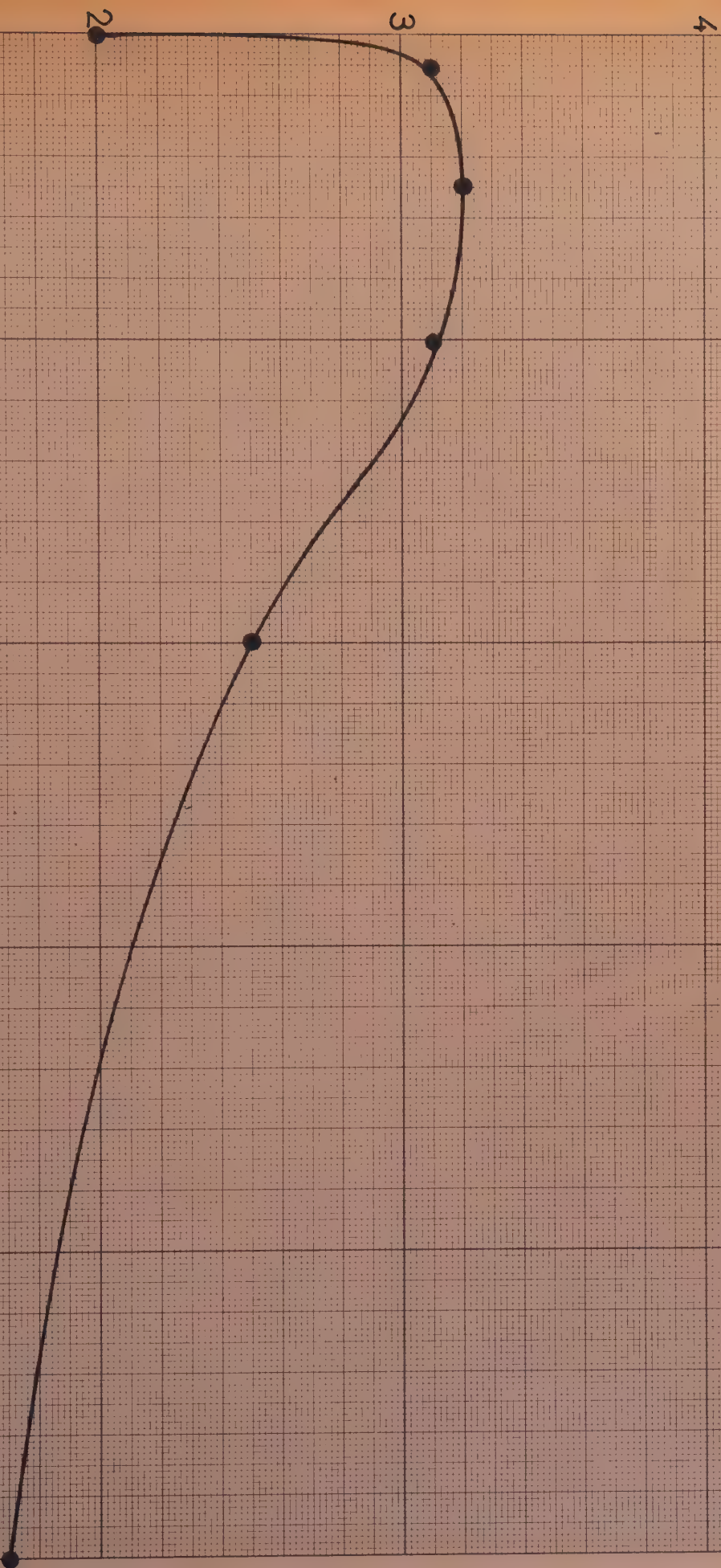


GONFLEMENT
 $d_v, \text{cm}^3/\text{g.d'argile}$

MONTMORILLONITE-Cd
SOLUTIONS DE Cl_2Cd
PRESSION : 10 Bars

FIG. 29

CONCENTRATION, moles/litre



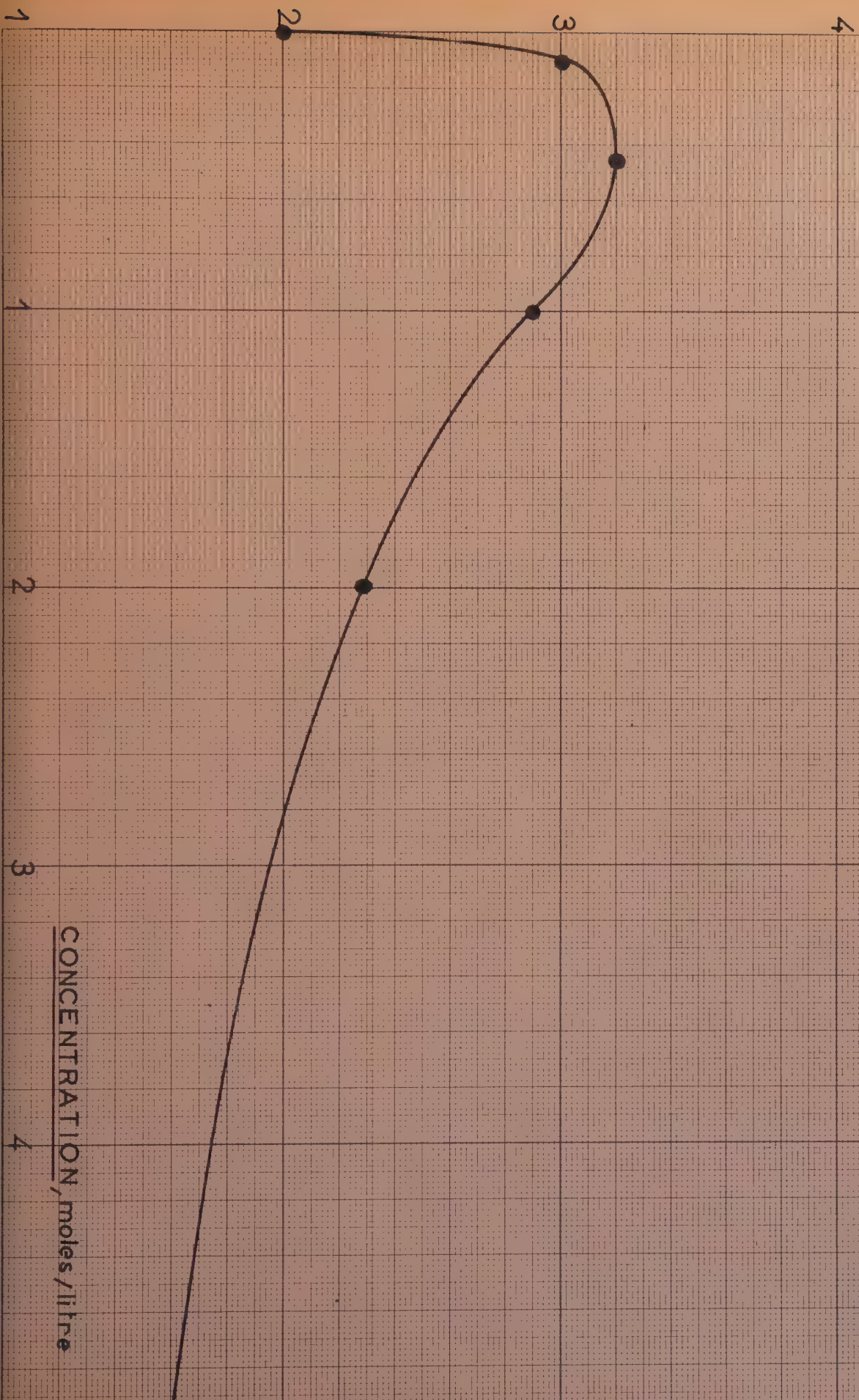
GONFLEMENT

$dv \text{ cm}^3/\text{g d'angle}$

MONTMORILLONITE-Cd
SOLUTIONS DE Cl_2Cd
PRESSION : 50 Bars

FIG. 31

CONCENTRATION, moles/litre

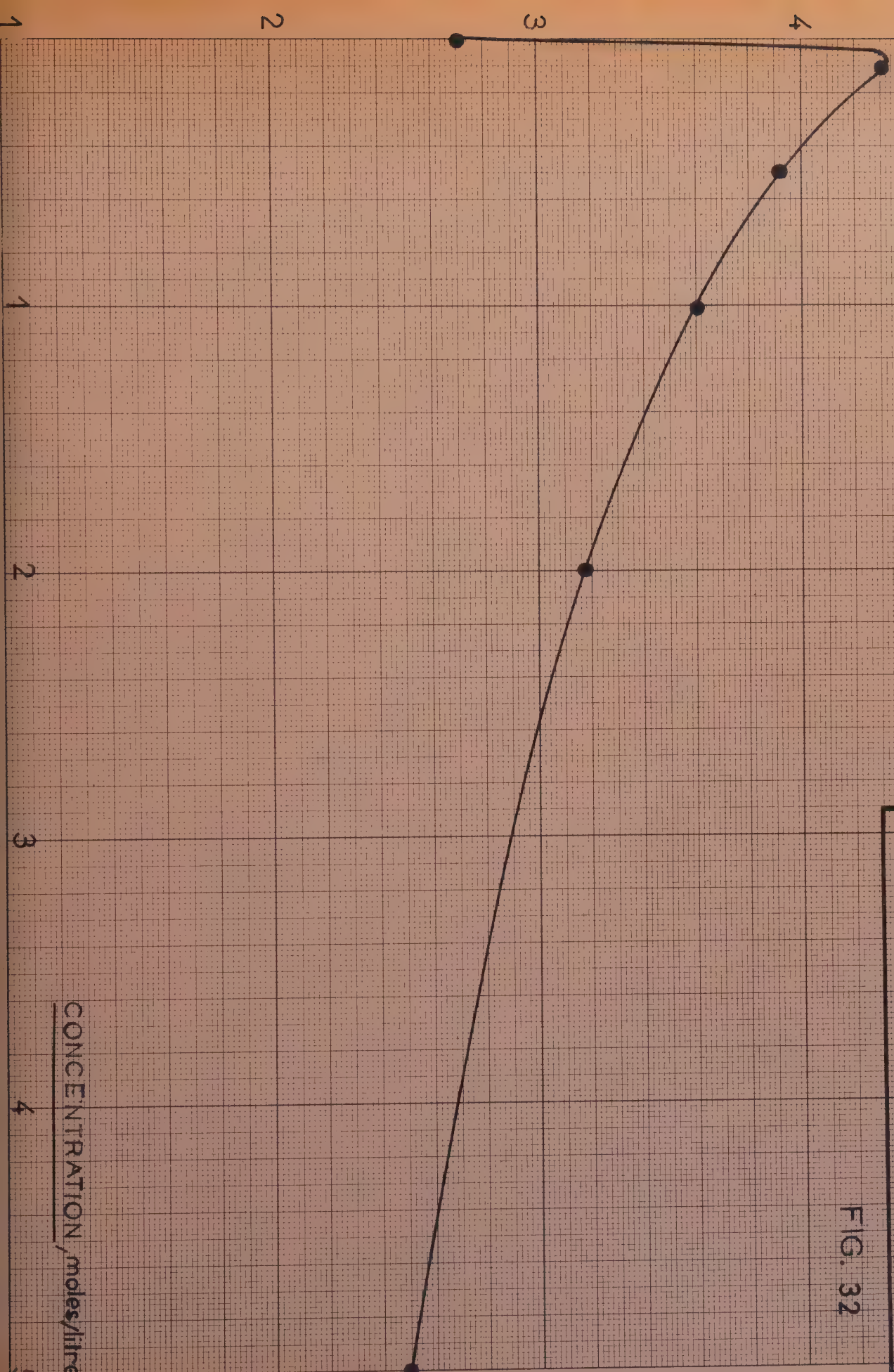


GONFLEMENT

$v_d, \text{cm}^3/\text{g. d'argile}$

MONTMORILLONITE - Cd
SOLUTIONS DE CINQ
PRESSION ATMOSPHERIQUE

FIG. 32

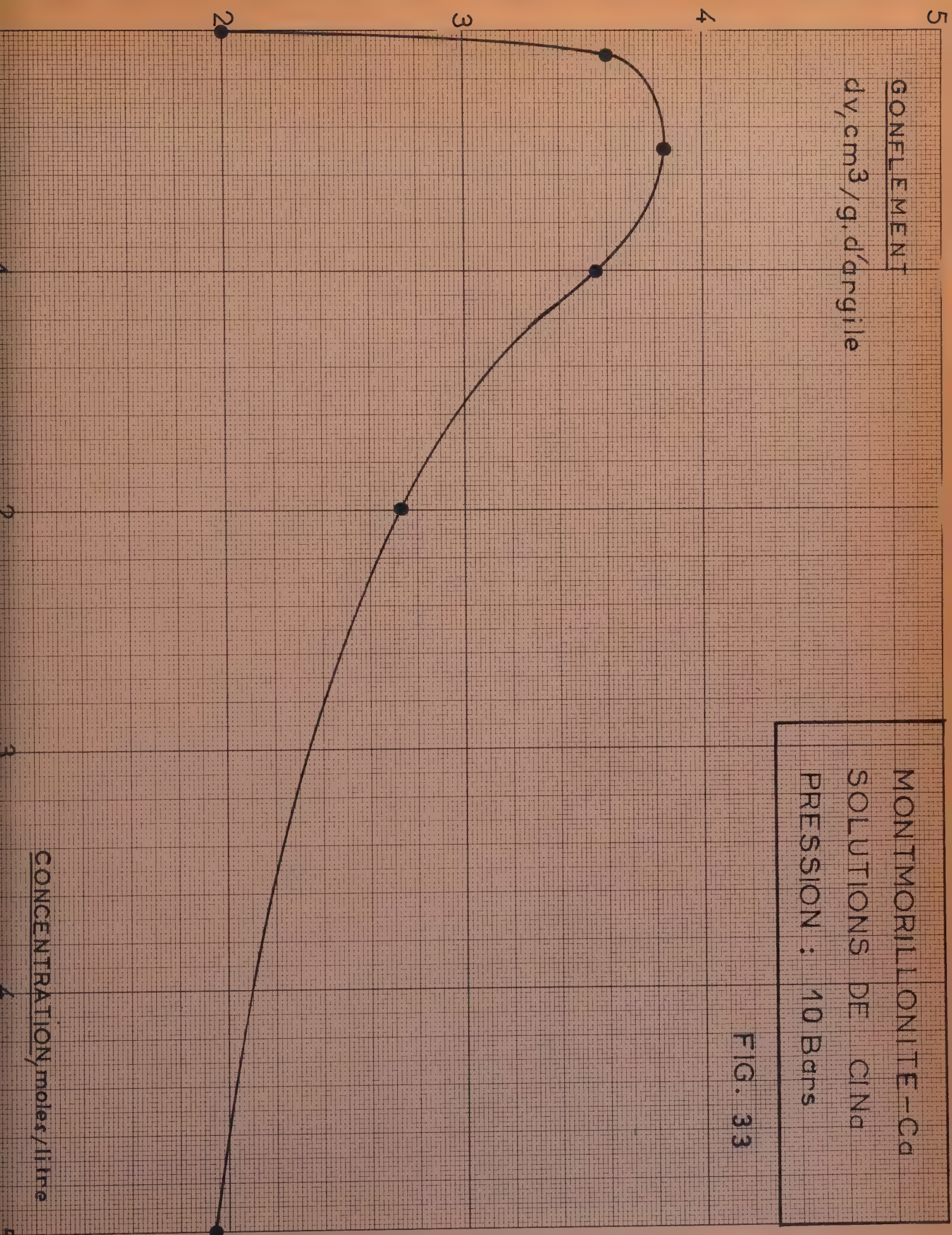


GONFLEMENT
 $dV, \text{cm}^3/\text{g. d'argile}$

MONTMORILLONITE-Cd
SOLUTIONS DE ClNa
PRESSION : 10 Bars

FIG. 33

CONCENTRATION, moles/litre



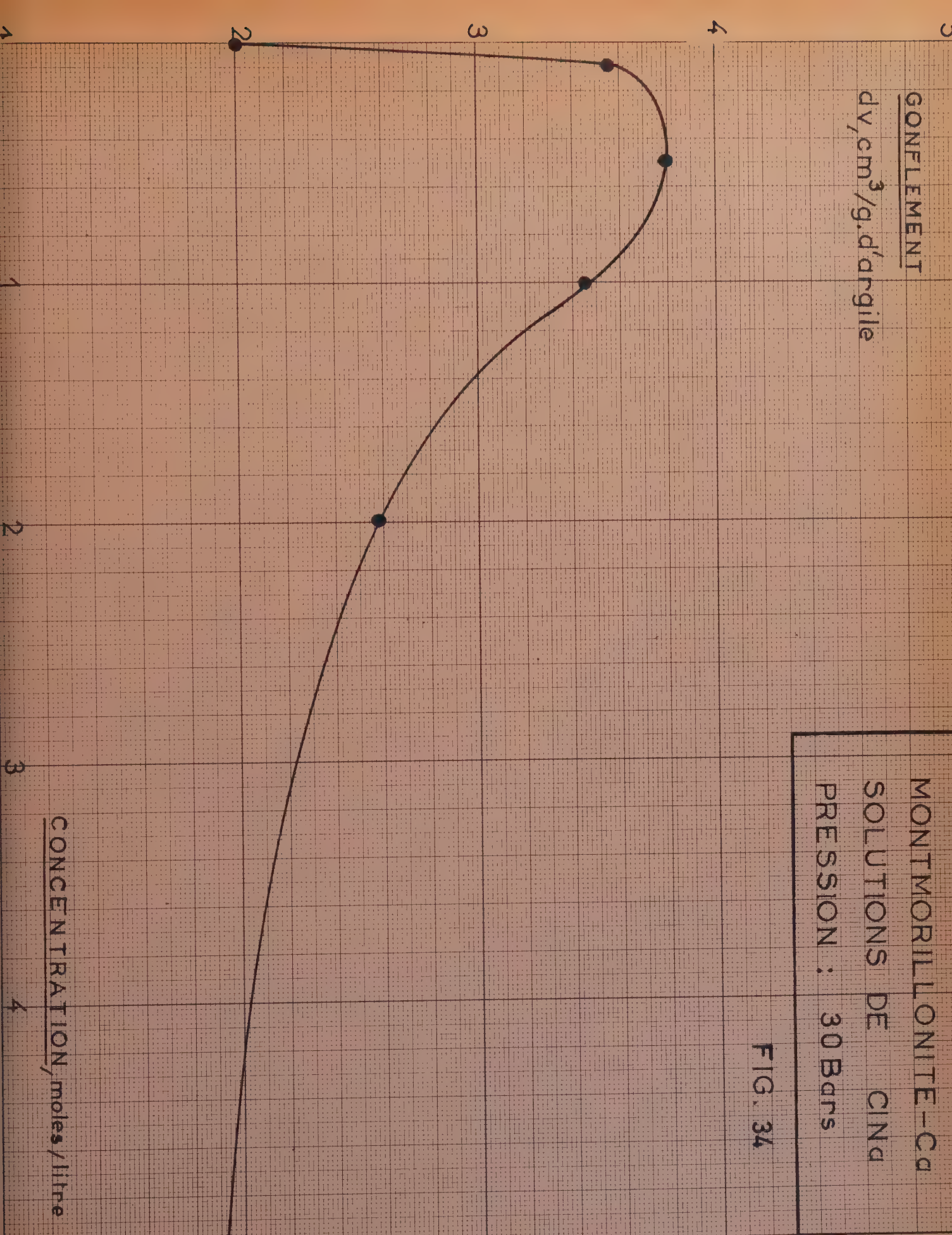
GONFLEMENT

$dV, \text{cm}^3/\text{g} \cdot d'$ argile

MONTMORILLONITE-Ca
SOLUTIONS DE Ca
PRESSION : 30 Bars

FIG. 34

CONCENTRATION, moles/litre

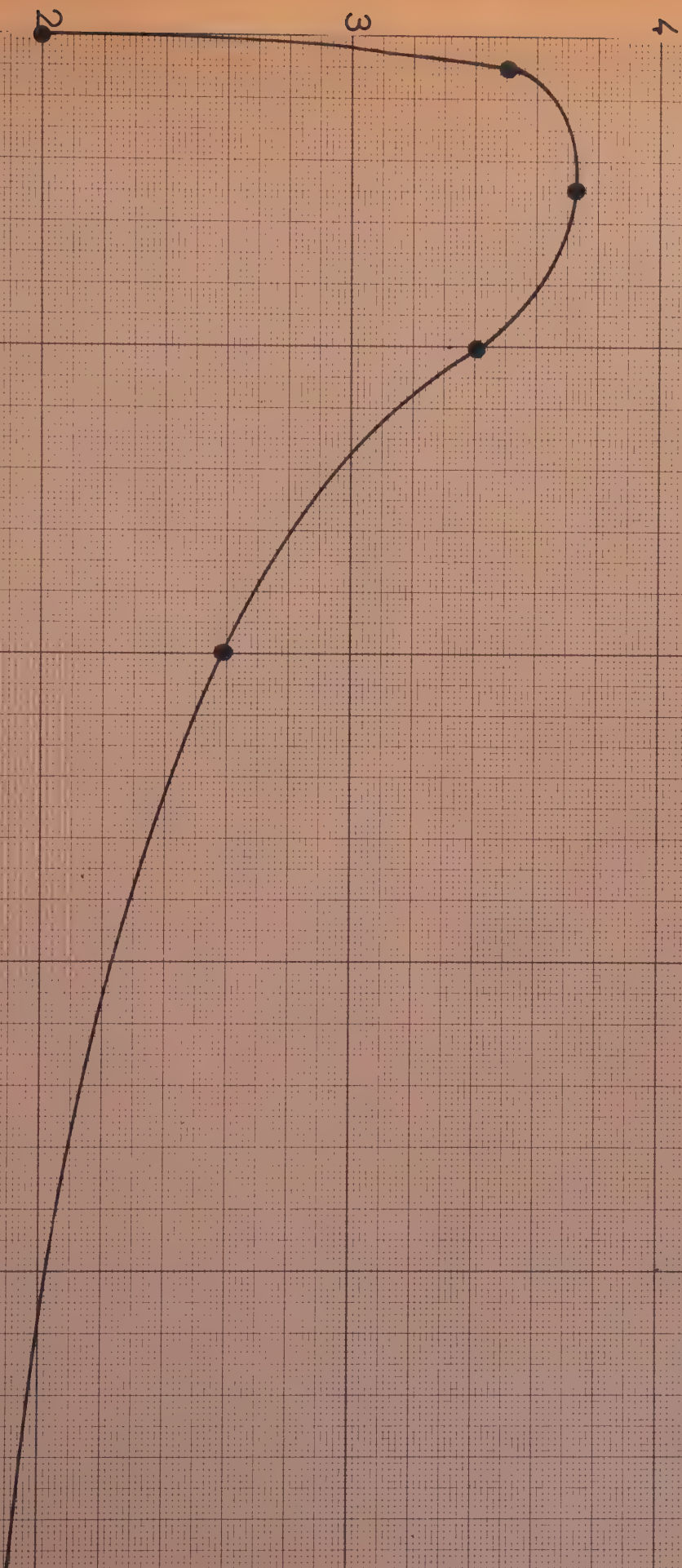


GONFLEMENT

$d_v, \text{cm}^3/\text{g} \cdot d'_v \text{argile}$

MONTMORILLONITE - Cd
SOLUTIONS DE CaCl_2
PRESSION : 50 Bars

FIG. 35

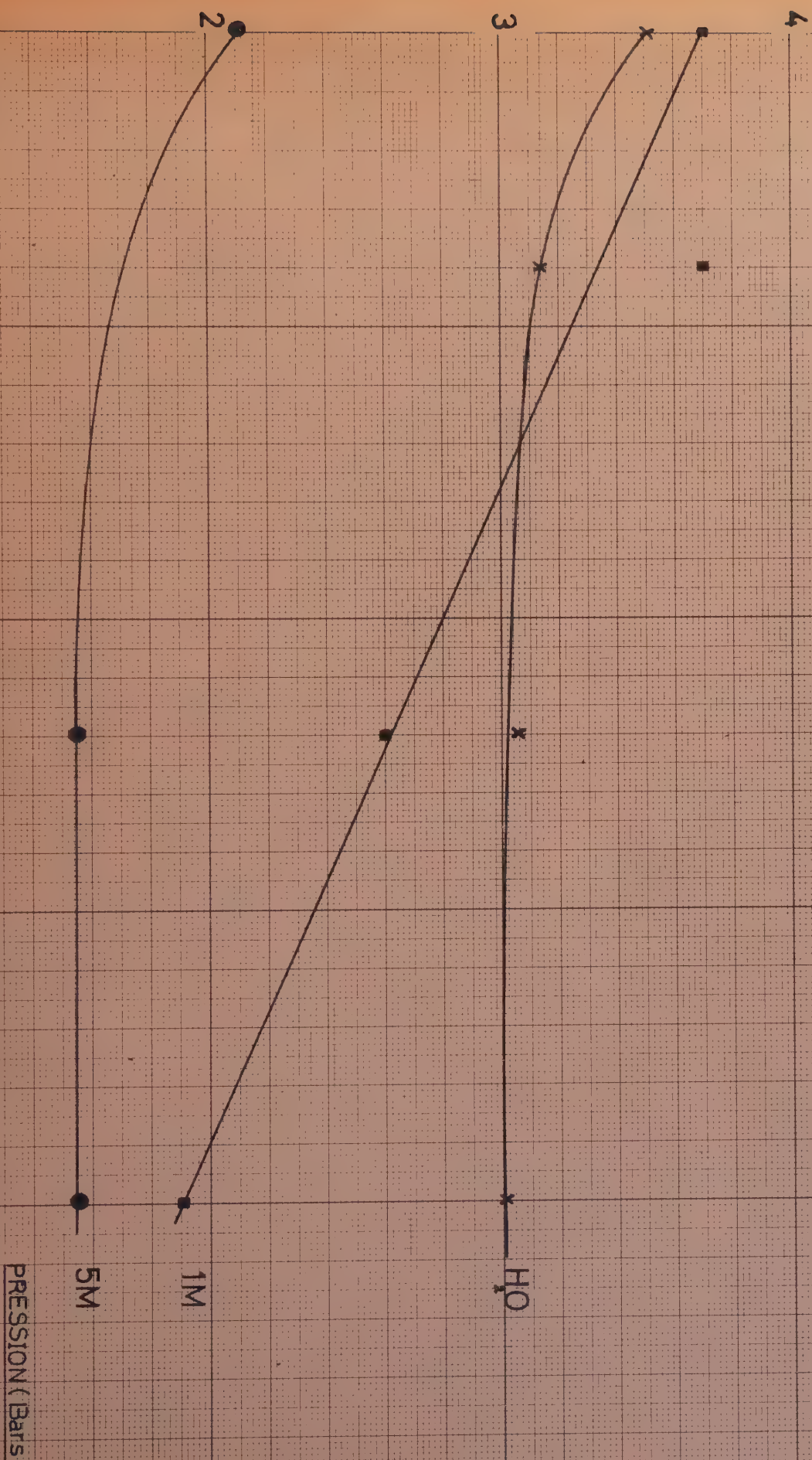


CONCENTRATION, moles/litre

GONFLEMENT
 $dV, \text{ cm}^3/\text{g}$ d'argile

MONTMORILLONITE SODIQUE
SOLUTIONS DE CINA

FIG. 36

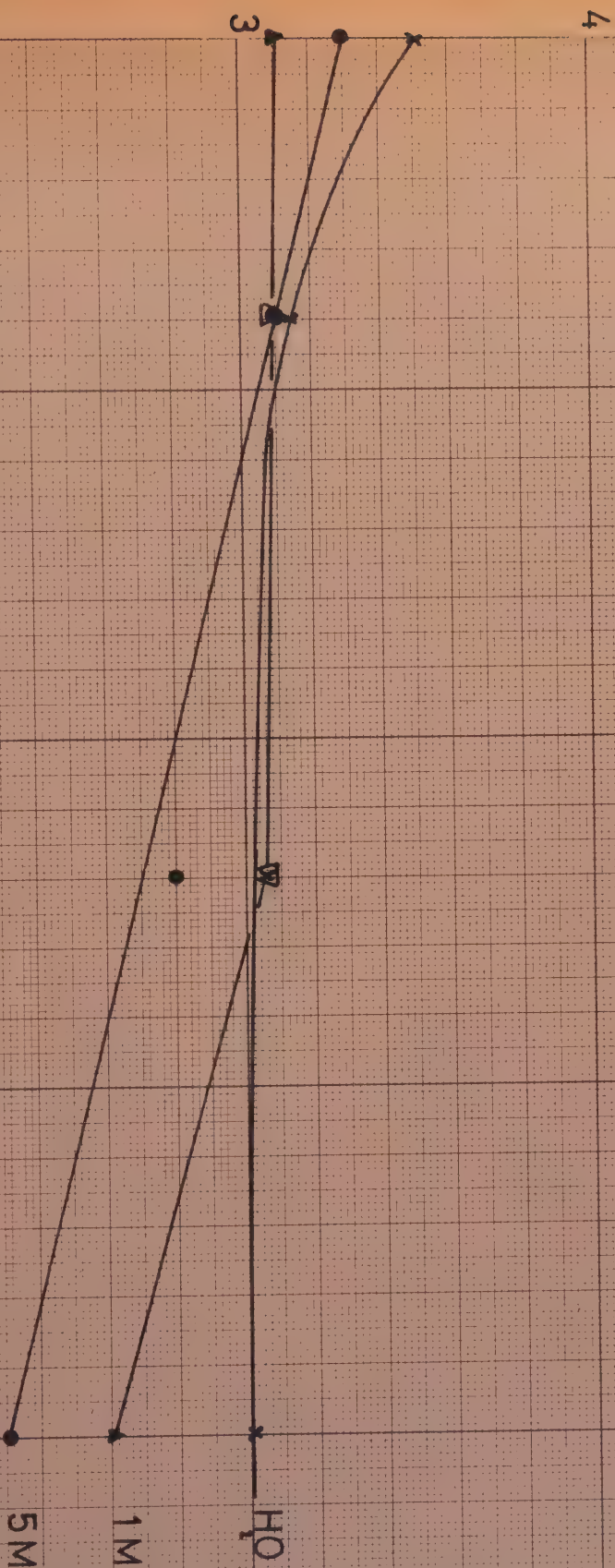


GONFLEMENT

dV_{am}/g d'argile

MONTMORILLONITE SODIQUE
SOLUTION DE Cl_2Ca

FIG: 37

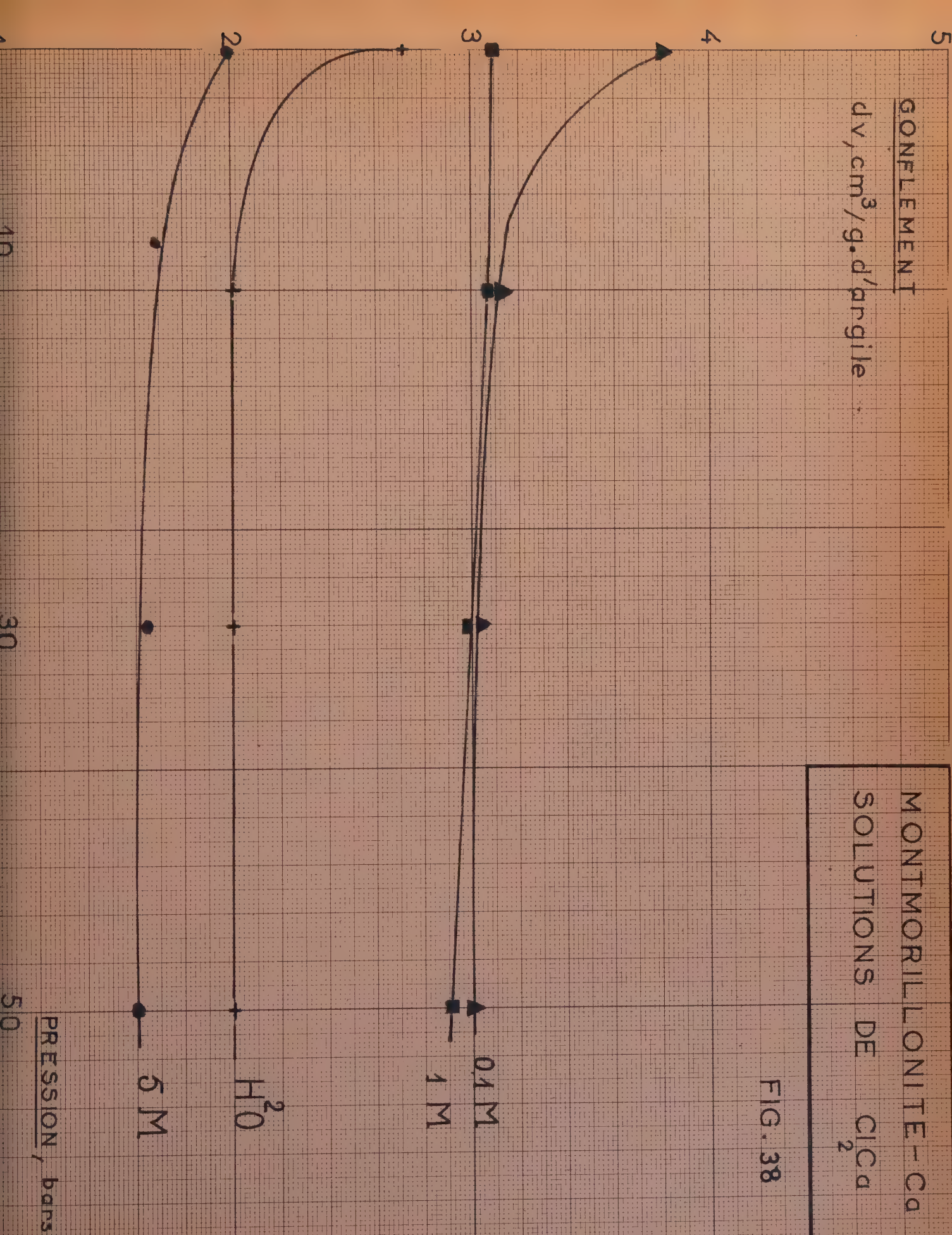


PRESSION (Bars)

CONFLUENT
 $dv, \text{cm}^3/\text{g} \cdot d' \text{ angile}$

MONTMORILLONITE-Ca
 SOLUTIONS DE ClCa_2

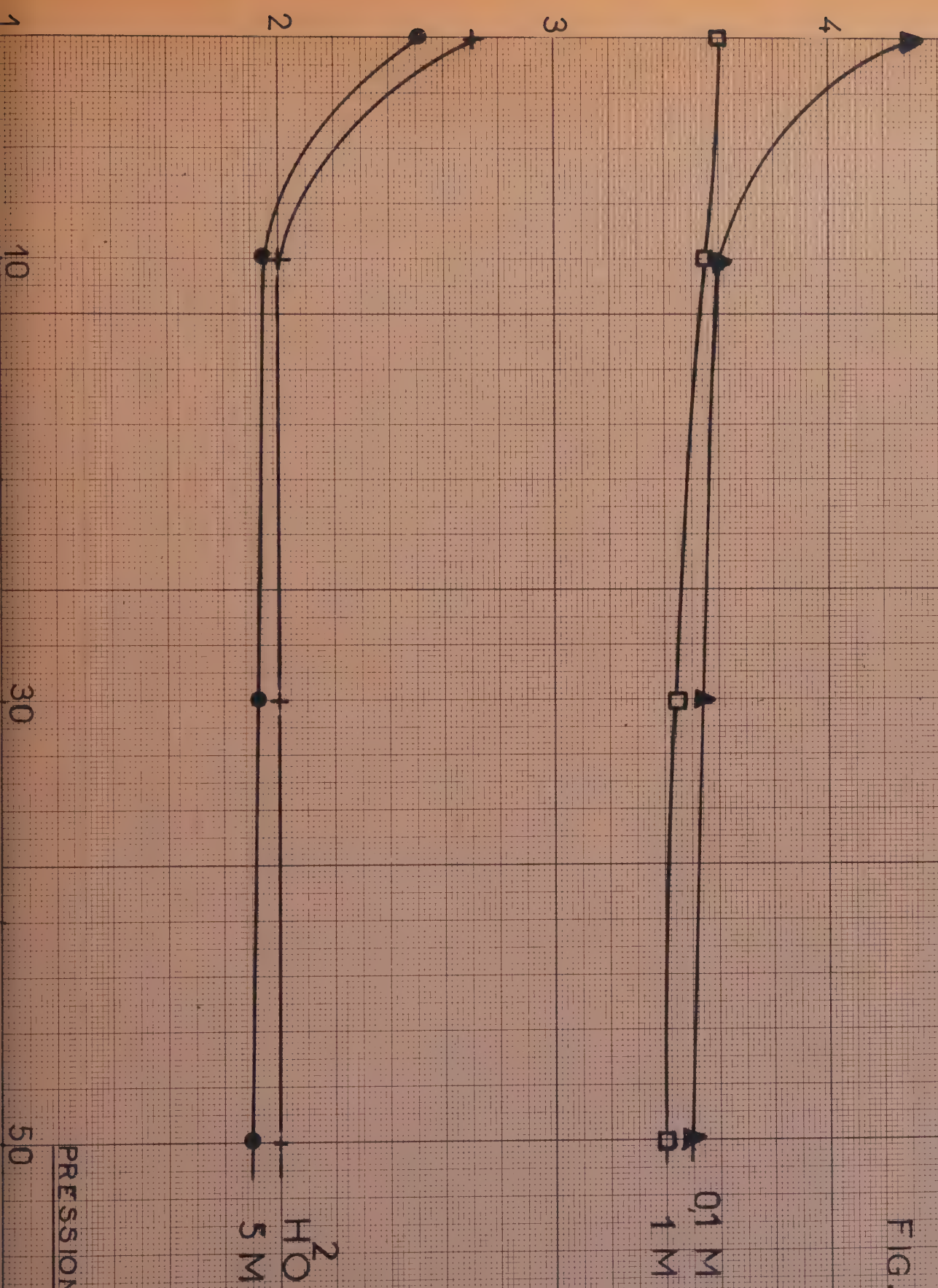
FIG. 38



GONFLEMENT
 $dv, \text{cm}^3/\text{g.d'argile}$

MONTMORILLONITE-Cd
 SOLUTIONS DE ClNa

FIG. 39



Pression, bars

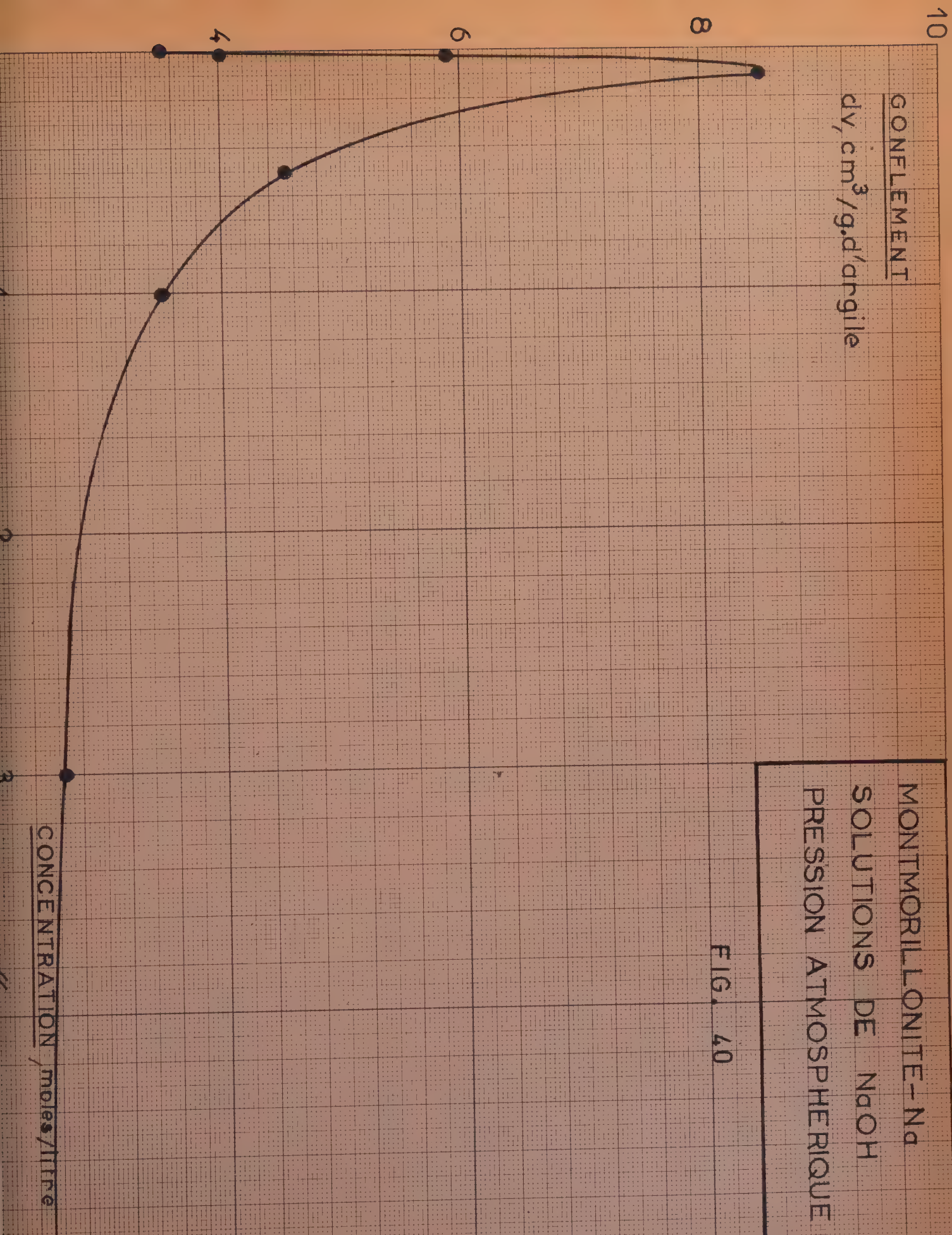
H_2O
 5 M

GONFLEMENT
 $dy, cm^3/g.d'$ angle

MONTMORILLONITE-Nd
SOLUTIONS DE NaOH
PRESSION ATMOSPHERIQUE

FIG. 40

CONCENTRATION, moles/litre

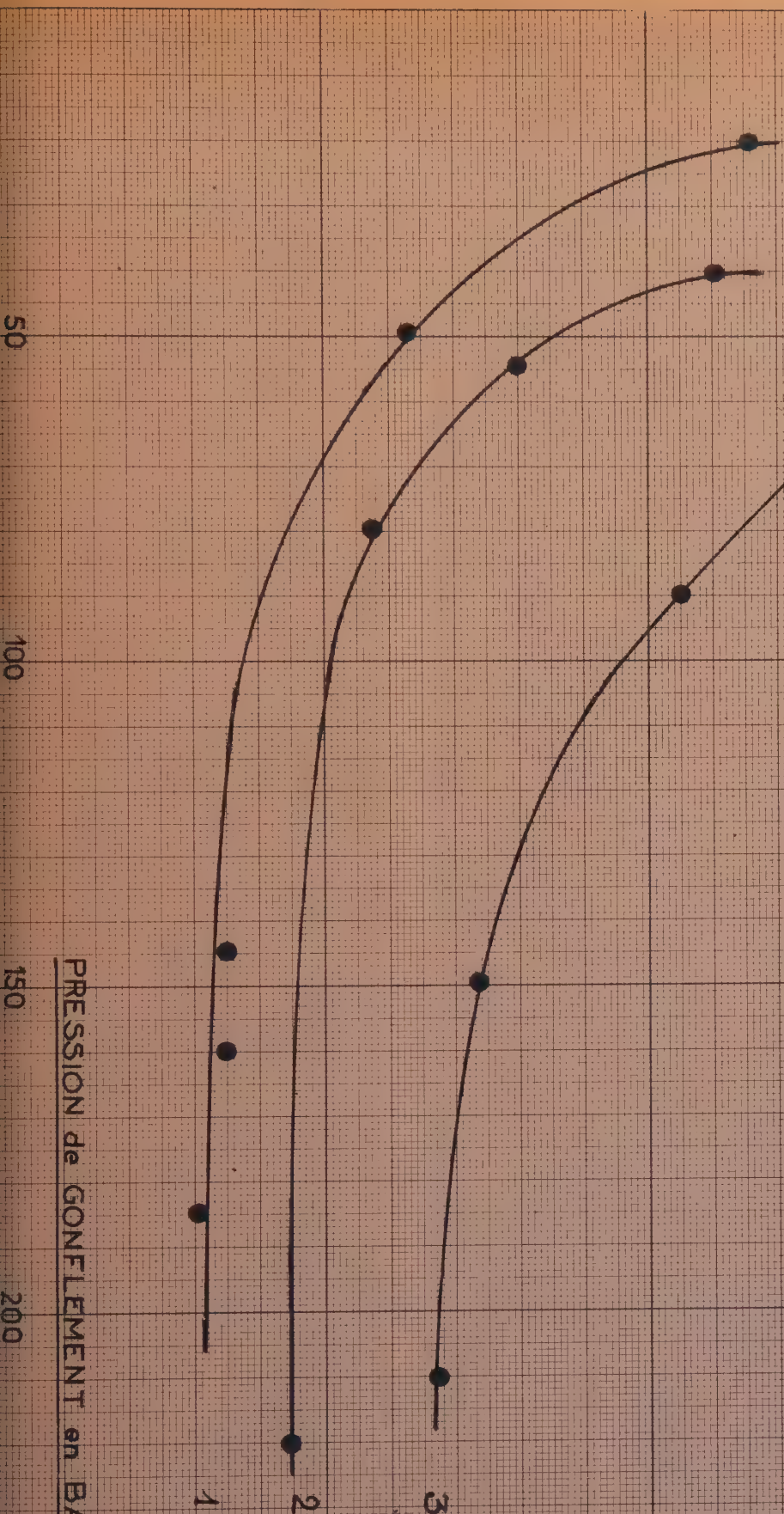


dv en cm^3/g d'argile

GONFLEMENT SOUS CONTRAINTE
MONTMORILLONITES — HYDROGÈNE 1
— SODIQUE 2
— CALCIQUE 3

SOLUTION H_2O

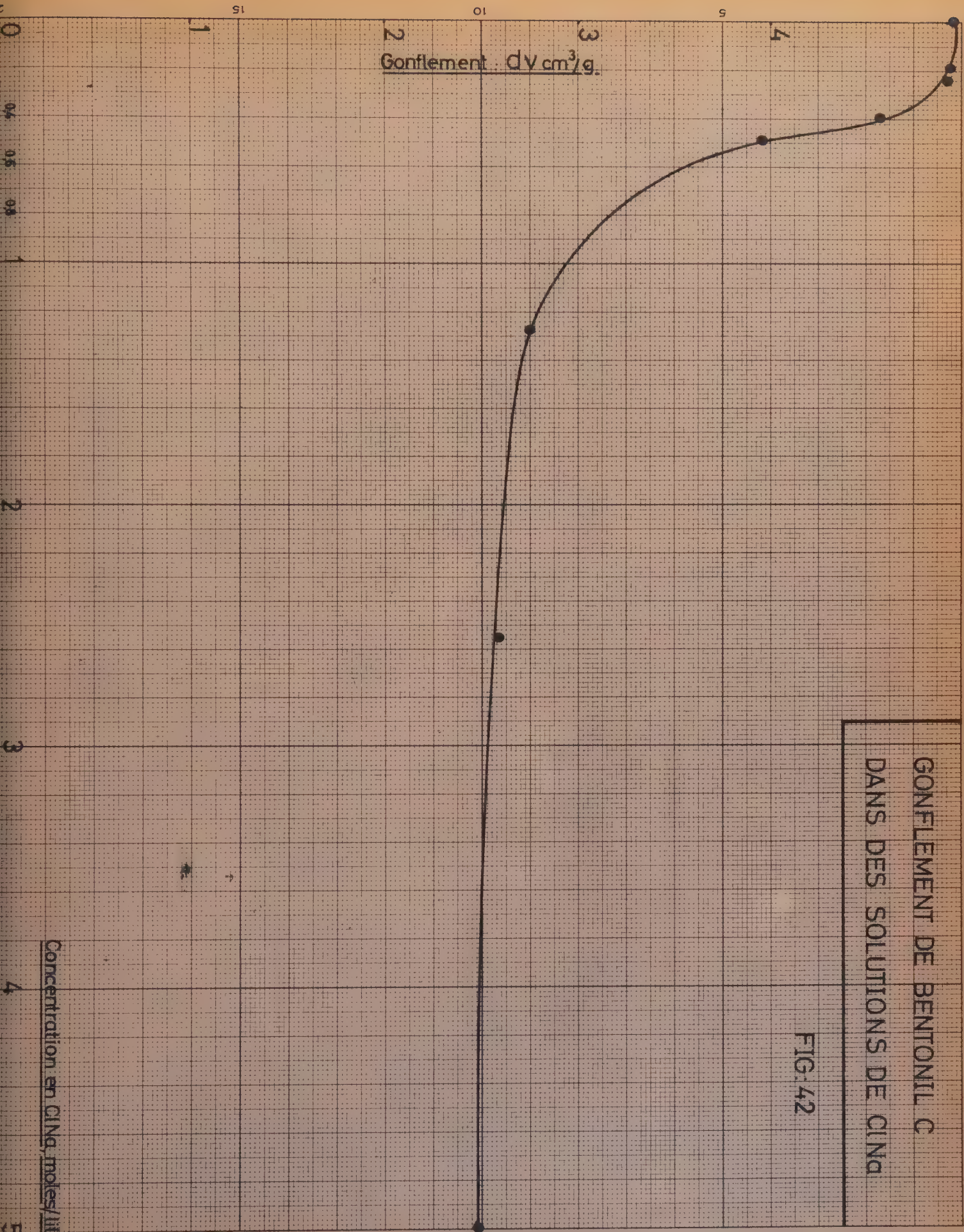
FIG. 41



PRESSION de GONFLEMENT en BARS

GONFLEMENT DE BENTONIL C
DANS DES SOLUTIONS DE ClNa

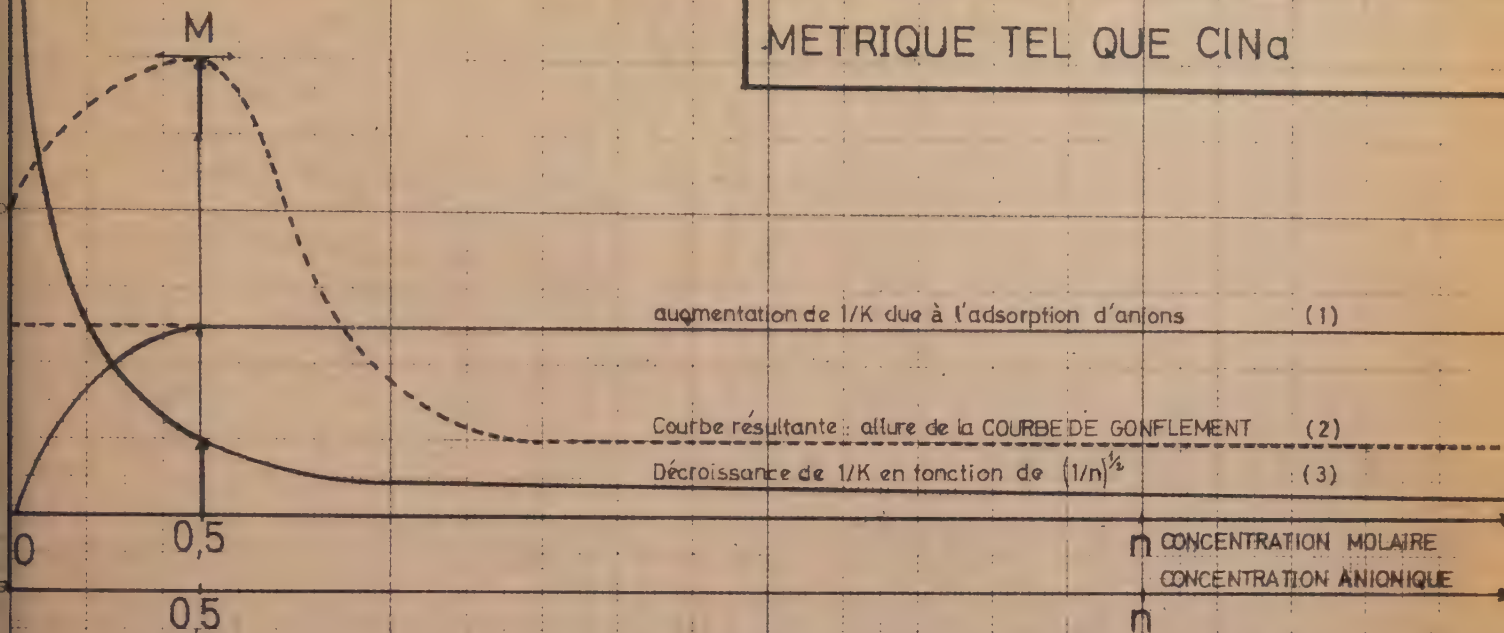
FIG. 42



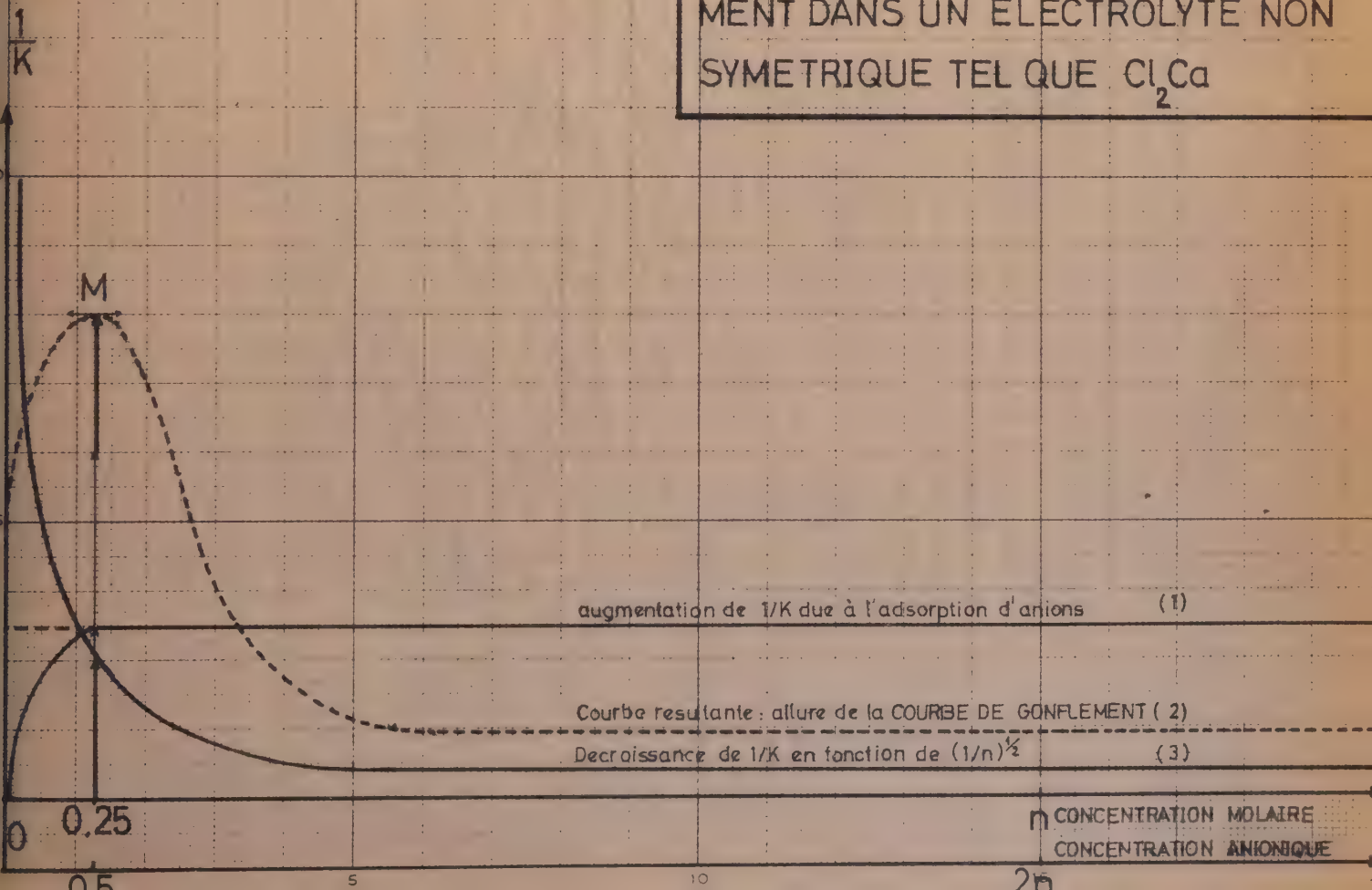
$\frac{1}{K}$ Épaisseur de la double couche

FIG: 43

ALLURE DE LA COURBE DE GONFLEMENT DANS UN ELECTROLYTE SYMETRIQUE TEL QUE ClNa



ALLURE DE LA COURBE DE GONFLEMENT DANS UN ELECTROLYTE NON SYMETRIQUE TEL QUE Cl_2Ca



CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Le terme de "gonflement" appliqué aux minéraux argileux, et en particulier à la montmorillonite, est fréquemment utilisé dans la littérature spécialisée et dans des techniques très variées. Lors d'une étude bibliographique, on se rend compte cependant que cette appellation assez vague recouvre plusieurs phénomènes différents, ou plutôt complémentaires. L'étude du gonflement d'une argile dépend en effet de sa préparation et des conditions opératoires, ainsi que l'on peut s'en rendre compte d'après la grande diversité des résultats publiés sur ce sujet.

Pour cette raison, nous avons été amenés à définir soigneusement le matériau de départ, notamment dans sa préparation. En effet les propriétés de ce matériau, et le gonflement en particulier, peuvent dépendre de sa préparation ainsi que l'ont confirmé nos résultats. Nous avons ensuite défini des conditions opératoires correspondant à deux modes de gonflement, pouvant se produire dans les phénomènes naturels, et conduisant à des valeurs quantitatives très différentes, le gonflement sous contrainte et le gonflement sous pression homogène.

Du point de vue pratique, les résultats obtenus, bien que forcément assez incomplets, peuvent avoir une certaine importance. En effet ils contribuent à démontrer qu'il ne faut pas, pour connaître le comportement d'une masse argileuse compactée, vis-à-vis des solutions d'électrolyte, s'inspirer des constatations faites sur les suspensions de cette argile, comme l'on pourrait être tenté de le faire. C'est pourtant à partir de cette extrapolation que certains techniciens du forage préconisent d'utiliser une boue à filtrat calcique, ou d'injecter des solutions de chlorure de calcium, pour "prévenir le gonflement des argiles", parce que la montmorillonite calcique gonfle moins, en suspension, que la montmorillonite sodique. Or nous avons pu constater que c'est l'inverse qui se produisait lors du gonflement sous contrainte, qui reproduit le mieux le phénomène "in situ". Dans ce cas donc, la solution proposée va à l'encontre du but recherché.

Par ailleurs, l'étude du gonflement sous pression homogène, c'est-à-dire à l'intérieur d'une solution, peut aider à interpréter les résultats de viscosité des suspensions de montmorillonite. Par exemple, la courbe, représentant le gonflement de montmorillonite sodique dans des solutions de soude de concentrations croissantes, présente une similitude d'allure frappante avec la courbe représentant les variations de viscosité d'une suspension de montmorillonite sodique à laquelle on ajoute des quantités croissantes de chaux. Le maximum très aigu de la seconde (phénomène de "break-over") correspond à la même concentration en ions OH^- que le maximum, très aigu lui aussi, de la courbe de gonflement.

La viscosité des suspensions de montmorillonite est une valeur très complexe, qui dépend de nombreux paramètres, entre autres du gonflement des particules d'argile dans les conditions de salinité considérées. Connaissant ce paramètre par l'étude du gonflement sous pression homogène, on pourra en déduire la part qui lui revient dans l'établissement d'une certaine viscosité et évaluer l'importance et les variations des autres paramètres. Ceci pourra être très utile notamment lors de l'interprétation de résultats de viscosité sous des pressions plus fortes que la pression atmosphérique, pressions auxquelles sont soumises les boues de forage par exemple lors de leur circuit dans le puits.

Du point de vue théorique, on a pu faire quelques remarques sur les mécanismes qui gouvernent le phénomène de gonflement de la montmorillonite telle que nous l'avons préparée. Evidemment la méthode employée est assez grossière, qui mesure seulement un volume global de l'échantillon, alors que, nous l'avons vu, cet échantillon est assez hétérogène. L'idéal serait de connaître, dans toutes les conditions expérimentales, l'écartement de base d_{001} des feuilletts élémentaires, qui est à la base du phénomène de gonflement. Connaissant exactement cet écartement et ses variations avec la pression ou les conditions de salinité de la solution d'hydratation, on pourrait avoir une idée précise du mécanisme de gonflement de la montmorillonite.

Malheureusement l'état actuel des techniques de diffraction X ne permet pas, à notre connaissance du moins, de réaliser de telles mesures dans des conditions définies de teneur en eau et de pression.

Certains auteurs ont essayé de tourner la difficulté en travaillant sur des échantillons se rapprochant le plus possible de la constitution d'un monocristal de montmorillonite ; c'est le cas de la technique des aggrégats, utilisée par exemple par ROWELL. Mais ces aggrégats sont difficiles à manipuler et instables dans certaines conditions.

La méthode que nous avons choisie, pour d'autres raisons exposées plus haut, nous a conduit à utiliser des échantillons fortement compactés. Ceux-ci, du fait de l'orientation parallèle des cristaux individuels et du faible volume des interstices entre eux, se rapprochent donc d'une certaine manière d'un monocristal de montmorillonite. C'est sans doute pour cette raison que, dans le cas le plus simple, (pas d'échange de cations avec la solution) les variations du volume de gonflement avec la concentration de la solution suivent exactement l'allure théorique déduite de la théorie de la double-couche.

Dans les autres cas, où le phénomène se complique d'échange de cations et d'anions, il serait intéressant de compléter les résultats que nous possédons par une étude plus complète de divers anions très différents ; l'allure expérimentale de la courbe, par rapport à la courbe théorique, pourrait permettre le calcul de la capacité d'échange d'anions de la montmorillonite, ainsi que les coefficients d'échange entre les différents anions.

Evidemment la méthode de travail que nous avons choisie et décrite ici n'est pas la seule possible ; d'autres sont souhaitables et nécessaires, parallèlement, comme les mesures de diffraction de rayons X ou les mesures de viscosité de suspensions sous pression. La très grande complexité du phénomène de gonflement nous a contraint également à limiter le nombre des paramètres étudiés : il serait certainement intéressant d'étendre cette étude à d'autres ions en solution, par exemple des ions organiques pouvant atteindre une taille beaucoup plus importante que les ions minéraux que nous avons choisi, ce qui

conduirait à une étude stérique du phénomène. Dans le domaine organique également, certains dérivés des ammoniums quaternaires, qui présentent, en solution, la particularité de stabiliser les sols argileux auxquels ils sont injectés, pourraient être très intéressants à étudier, en corollaire, pour tenter de comprendre le mécanisme bloquant le gonflement, ce qui aurait un grand intérêt pratique.

Le présent travail, forcément limité dans le temps, n'avait pas la prétention de résoudre toutes les questions posées par le phénomène de gonflement de la montmorillonite compactée, au contact de solutions d'électrolytes. Nous espérons seulement qu'il aura eu le mérite, partant d'un problème assez complexe, de défricher le terrain et de dégager quelques voies d'études possibles.

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - SEARLE A.B. , GRIMSHAW K.R.W.,
"The chemistry and physics of clays and other ceramic materials"
(livre), E. BENN, Londres, 1960
- (2) - VAN OLPHEN H. ,
"An introduction to clay colloïd chemistry"
(livre) Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1963
- (3) - MARTIN T. ,
"Adsorbed water on clay : a review"
Clays and clay minerals, (Pergamon Press), V° 9, 1962
- (4) - MACEY ,
Trans. Brit. Ceram. Soc. , 41 , 73 , 1942
- (5) - MUIR J. ,
Trans. Faraday Soc., 50 , 249 , 1954
- (6) - DEEG , HUBER ,
Ber. Deutsch Keram. Ges. , 32 , 261 , 1955
- (7) - PICKETT , LEMCOE ,
J. Geophys. Research, 64, 1579, 1959
- (8) - ZIMMERMAN , LASATER ,
J. Phys. Chem. , 62 , 1157 , 1958
- (9) - DUCROS P. , DUPONT M. ,
Comptes-rendus Acad. Sciences, 254 , 8 , 1409, 1962
- (10) - WANG ,
J. Phys. Chem. , 38 , 686 , 1954
- (11) - ROSENQUIST ,
J. Soil Mech. and Found. Div. , A.S.C.E. , 85 , 31, 1959
- (12) - KELLEY , JENNY , BROWN ,
Soil Sci. , 41 , 272 , 1936

- (13) - HENDRICKS , JEFFERSON ,
Amer. Miner. , 23 , 863 , 1948
- (14) - FORSLIND ,
Meddelande n° 11 , SVENSKA , 1948
- (15) - GARCIA A. ,
"L'échange ionique et ses incidences rhéologiques sur les
boues de forage"
(Thèse d'Ingénieur docteur, Fac. Sciences MONTPELLIER,
n° 223) 1961
- (16) - GRIM R.E. ,
"Applied clay mineralogy"
(livre) Mc GRAW. HILL Book. Co. , 1962
- (17) - SMITH G.B. ,
"Compressibility factor "
Metal Ind. , 72 , 427 1948
- (18) - SHALER A.J. ,
"Seminar on pressing of metal powders"
Trans. A.I.M.E. , 171 , 521 , 1947
- (19) - SEELIG R.P. ,
"Introduction to Seminar on pressing metal powders"
Trans. A.I.M.E. , 171 , 506 - 17 , 1947
- (20) - COOPER , EATON ,
"Compaction Behavior of Several Ceramic powders"
J. Amer. Ceramic Soc. , 45 , 3 , 97 - 101 , 1962
- (21) - TALOBRE J. ,
"La mécanique des roches appliquée aux travaux publics"
(livre) DUNOD , (Paris), 1957
- (22) - de LAMBALLERIE G.N. ,
"Contribution à l'étude des phénomènes de gonflement accom-
pagnant l'hydratation des argiles compactes"
Thèse d'Ingénieur-Docteur, Univ. TOULOUSE, n° 65 , 1962
- (23) - TERZAGHI K. ,
"Mécanique théorique des sols"
(livre) DUNOD, Paris, 1951

- (24) - CHILINGAR G.V. , KNIGHT L. ,
 "Relationships between pressure and moisture content of kaolinite,
 illite and montmorillonite clays"
 Bull. Am. Assoc. Petr. Geologists, 44 , 1 , 101 - 6, 1960
- (25) - BLACKMORE A.V. , MILLER R.D. ,
 "Tactoid size and osmotic swelling in calcium montmorillonite"
 Soil Sci. Proc. , 25 , 3 , 169-73 1961
- (26) - BLACKMORE A.V., WARKENTIN B.P.,
 "Swelling of calcium montmorillonite"
 Nature, 186 , 4727 , 823 1960
- (27) - WARKENTIN B.P. , SCHOFIELD R. K. ,
 "Swelling pressure of Na-montmorillonite in Na Cl solutions"
 J. of Soil Sci., 13 , 1 , 98 - 105 , 1962
- (28) - WARKENTIN B.P. ,
 "Water retention and swelling pressure of clay soils"
 Can. J. of Soil Sci., 42 , 189 - 96 , 1962
- (29) - BARDON C.
 Compte-rendu trimestriel de l'A.R.T.F.P. , I.F.P. Janvier 1965
- (30) - KINSKY I. ,
 "Contribution à l'étude du gonflement des argiles bentonitiques"
 Petrol si Gaze, 13 , 5 , 208 - 11 1962
- (31) - ROWELL D.L. ,
 "Effect of electrolyte concentration on the swelling of oriented
 aggregates of montmorillonite"
 Soil Sci. , 96 , 6 , 368 - 74 , 1963
- (32) - QUIRCK J.P. , AYLMORE L.A.G. ,
 "Swelling and shrinkage of clay-water systems"
 Trans. 7th. Intern. Congr. Soil Sci, II, 49, 378 - 87, 1961
- (33) - MANTIN I. , GLAESER R. , MERING J. ,
 "Observation sur la montmorillonite acide, cations H et Al"
 Silicates industriels, 131-2 , 1959

- (34) - DAVIS L.E. , TURNER R. , WHITTIG L.D. ,
"Some studies of the autotransformation of H. Bentonite
to Al. Bentonite"
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. , 26 , 5 , Sept. Oct. 1962
- (35) - POSNER A.M. , QUIRCK J.P. ,
"Changes in basal spacing of montmorillonite in electrolyte
solutions"
J. of Colloid Sci. , 19 , 798 - 812 , 1964

DEUXIEME THESE

LE K E R O G E N E
C O M P O S I T I O N E T P Y R O L Y S E

VU et permis d'imprimer

MONTPELLIER, le

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,

VU et approuvé

MONTPELLIER, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

B. CHARLES

